



TUGAS AKHIR - TL 141584

**STUDI VARIASI MOLARITAS NaOH PADA PROSES
DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG
TERKALSINASI MENGGUNAKAN REAKTOR *ROTARY*
*AUTOCLAVE***

**RUTH YULIANA PALUPI
NRP 2712 100 002**

**Dosen Pembimbing
Dr. Sungging Pintowantoro, ST., MT.
Fakhreza Abdul, ST., MT**

**JURUSAN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2016**

(Halaman ini sengaja dikosongkan)



FINAL PROJECT - TL 141584

**STUDY OF VARIOUS NaOH MOLARITY ON
DESHULPHURIZATION PROCESS OF CALCINED
PETROLEUM COKE USING ROTARY AUTOCLAVE
REACTOR**

**RUTH YULIANA PALUPI
NRP 2712 100 002**

**Advisor
Dr. Sungging Pintowantoro, ST., MT.
Fakhreza Abdul, ST., MT**

**DEPARTMENT OF MATERIALS AND METALLURGICAL
ENGINEERING
Faculty of Industrial Technology
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya
2016**

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

STUDI VARIASI MOLARITAS NaOH PADA PROSES DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG TERKALSINASI MENGGUNAKAN REAKTOR ROTARY AUTOCLAVE

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat
memperoleh gelar Sarjana Teknik
pada
Bidang Studi Metalurgi Ekstraksi
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :
RUTH YULIANA PALUPI
NRP. 2712 100 002

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

Dr. Sungging Pintowantoro, ST., MT. (Pembimbing I)

Fakhreza Abdul ST. MT. (Pembimbing II)



(Halaman ini sengaja dikosongkan)

STUDI VARIASI MOLARITAS NaOH PADA PROSES DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG TERKALSINASI MENGGUNAKAN REAKTOR *ROTARY AUTOCLAVE*

Nama Mahasiswa : Ruth Yuliana Palupi
NRP : 2712 100 002
Jurusan : Teknik Material dan Metalurgi
Dosen Pembimbing : Dr. Sungging Pintowantoro, ST., MT.
Fakhreza Abdul ST., MT.

Abstrak

Salah satu jenis *petroleum coke* adalah CPC (*calcined petroleum coke*) dengan keberadaan sulfur di dalamnya. Proses desulfurisasi CPC diharapkan dapat menekan keberadaan sulfur serendah-rendahnya pada CPC. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis pengaruh variasi molaritas NaOH terhadap kadar sulfur, karbon, dan ikatan molekul dalam CPC. Alat yang digunakan adalah berupa reaktor *rotary autoclave* dengan temperatur yang digunakan adalah maksimal hingga 800°C. Molaritas NaOH yang digunakan adalah variasi 2,5 M; 3 M; 3,5 M untuk setiap proses desulfurisasi. Hasilnya, semakin tinggi molaritas NaOH pada perendaman CPC pada proses desulfurisasi, kemampuan desulfurisasi pada CPC semakin meningkat dengan %S sebesar 0,2134% dan derajat desulfurisasi 40,14 %. Kedua, semakin tinggi molaritas NaOH pada perendaman CPC yang digunakan dalam proses desulfurisasi, kadar karbon pada CPC semakin besar. Kadar karbon paling besar terdapat pada CPC dengan perlakuan perendaman NaOH 3,5M pada *calcined petroleum coke* yaitu 98.225 % C. Ketiga, molaritas NaOH 2,5M, 3M, dan 3,5M pada proses desulfurisasi ini sudah cukup untuk memutus ikatan kimia sulfur organik pada CPC.

Kata kunci : *calcined petroleum coke, desulfurisasi, molaritas NaOH, sulfur*

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

STUDY ON VARIOUS NaOH MOLARITY ON DESHULPHURIZATION PROCESS OF CALCINED PETROLEUM COKE USING ROTARY AUTOCLAVE REACTOR

Nama Mahasiswa : Ruth Yuliana Palupi
NRP : 2712 100 002
Jurusan : Teknik Material dan Metalurgi
Dosen Pembimbing : Dr. Sungging Pintowantoro, ST., MT.
Fakhreza Abdul ST., MT.

Abstract

CPC (calcined petroleum coke) is type of petroleum coke with sulfur concentration. Desulphurization process in CPC is aim to decrease the sulphur exist in CPC as low as possible. This research is aim to analyze effect of NaOH concentration with the presence of sulfur, carbon, and molecule bond in CPC. The instrument in this research is rotary autoclave with $T=800^{\circ}\text{C}$. The NaOH concentration as variable used are variasi 2,5 M; 3 M; 3,5 M in each process. The result is the higher concentration of NaOH, increase the desulphurization ability. The %S after desulphurization process is 0.2134 % with desulphurization degree 40.14%. Second, higher concentration of NaOH increase the carbon content in CPC with NaOH concentration 3,5M. The carbon content value is 98.225%. Third point, the various NaOH molarity 2,5M, 3M, and 3,5M in desulphurization process is effective to break the chemical bond of organic sulphur in calcined petroleum coke.

Kata kunci : calcined petroleum coke, desulphurization, NaOH concentration, sulphur

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadiran Tuhan Yesus Kristus karena penyertaanNya yang tidak pernah berkesuda sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan Tugas Akhir yang berjudul **“Studi Variasi Molaritas NaOH pada Proses Desulfurisasi Kokas Petroleum yang Terkalsinasi Menggunakan Reaktor Rotary Autoclave”**. Tugas akhir ini disusun dan diajukan sebagai syarat untuk menyelesaikan studi Program Sarjana (S1) Jurusan Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan ini masih jauh dari kesempurnaan. Namun demikian, penulis dapat menyelesaikan laporan ini secara lengkap berkat adanya perhatian, bimbingan, dukungan, dan petunjuk dari berbagai pihak. Pasti dalam penulisan laporan ini masih terdapat kekurangan dan kesalahan. Untuk itu, saran dan kritik yang membangun sangat diharapkan.

Akhirnya semoga laporan tugas akhir ini dapat memberikan manfaat kepada berbagai pihak dalam rangka pembelajaran dan pengoptimalan kemajuan industri serta bagi sesama mahasiswa yang menggeluti bidang metalurgi ekstraksi.

Surabaya, Juli 2016

Penulis

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	v
ABSTRAK.....	viii
KATA PENGANTAR	xi
DAFTAR ISI.....	xiii
DAFTAR GAMBAR	xvi
DAFTAR TABEL	xviii
BAB I PENDAHULUAN	Error! Bookmark not defined.
1.1 Latar Belakang	Error! Bookmark not defined.
1.2 Rumusan Masalah	Error! Bookmark not defined.
1.3 Batasan Masalah.....	Error! Bookmark not defined.
1.4 Tujuan Penelitian.....	Error! Bookmark not defined.
1.5 Manfaat Penelitian.....	Error! Bookmark not defined.
1.6 Sistematika Penulisan.....	Error! Bookmark not defined.
BAB II TINJAUAN PUSTAKA ...	Error! Bookmark not defined.
2.1 <i>Petroleum Coke</i>	Error! Bookmark not defined.
2.1.1 Petroleum coke grades	Error! Bookmark not defined.
2.1.2 Komposisi <i>Petroleum Coke</i>	Error! Bookmark not defined.
2.1.3 Kegunaan <i>Petroleum Coke</i>	Error! Bookmark not defined.
2.1.4 Proses Pengkokasan ..	Error! Bookmark not defined.
2.2 Sulfur	Error! Bookmark not defined.
2.2.1 Sifat Sulfur	Error! Bookmark not defined.
2.2.2 Ikatan Sulfur pada Batubara	Error! Bookmark not defined.
2.2.3 Pengaruh kadar sulfur.....	Error! Bookmark not defined.
2.3 Desulfurisasi	Error! Bookmark not defined.
2.3.1 Mekanisme Desulfurisasi Termal..	Error! Bookmark not defined.

2.3.2 Mekanisme Hidrodesulfurisasi	Error! Bookmark not defined.
2.4 Sodium Hidroksida (NaOH).....	Error! Bookmark not defined.
2.4.1 Karakteristik NaOH .	Error! Bookmark not defined.
2.4.2 NaOH pada Desulfurisasi.....	Error! Bookmark not defined.
2.4.3 Pengaruh Variasi Proses Dalam Proses Hidrodesulfurisasi Coke dengan NaOH.....	Error! Bookmark not defined.
2.5 Kajian Mengenai Penelitian Desulfurisasi <i>Petroleum coke</i>	Error! Bookmark not defined.
BAB III METODOLOGI	Error! Bookmark not defined.
3.1 Diagram Alir Penelitian...	Error! Bookmark not defined.
3.2 Bahan Penelitian.....	Error! Bookmark not defined.
3.3 Peralatan Penelitian	Error! Bookmark not defined.
3.4 Pelaksanaan Penelitian	Error! Bookmark not defined.
3.4.1 Preparasi Sampel.....	Error! Bookmark not defined.
3.4.2 Perendaman NaOH...	Error! Bookmark not defined.
3.4.3 Proses Pemanasan	Error! Bookmark not defined.
3.4.4 Pencucian	Error! Bookmark not defined.
3.4.5 Pengeringan.....	Error! Bookmark not defined.
3.4.6 Karakterisasi.....	Error! Bookmark not defined.
BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN	Error! Bookmark not defined.
4.1 Karakteristik <i>Calcined Petroleum Coke</i>	Error! Bookmark not defined.
4.2 Pengaruh Molaritas NaOH Terhadap Kadar Sulfur Pada <i>Calcined petroleum coke</i>	Error! Bookmark not defined.
4.2.1 Hasil Pengujian <i>X-Ray Fluoresence</i> (XRF)	Error! Bookmark not defined.
4.2.2 Hasil Pengujian <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FT-IR)	Error! Bookmark not defined.
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	57

5.1 Kesimpulan.....	57
5.2 Saran.....	57
DAFTAR PUSTAKA	59
LAMPIRAN	Error! Bookmark not defined.
UCAPAN TERIMA KASIH.....	Error! Bookmark not defined.
BIODATA PENULIS	63

DAFTAR GAMBAR

- Gambar 2.1** *Sponge iron* (kiri) dan *shot coke* (kanan)**Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 2.2** Puget Sound Refinery Unit *delayed coking* milik Shell (U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxic, 2011).
..... **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 2.3** Exxon Mobil *Flexi-coking unit* di Rotterdam, Belanda (Exxon Mobil Research & Engineering Company, 2010)..... **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 2.4** *Fluid coking system* (source: <http://www.nptel.ac.in>)
..... **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 2.5** Sulfur (Boere, R. T, 2001)**Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 2.6** *Crown shape* pada molekul sulfur, S₈)Boere, R. T, 2001) **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 2.7** Inklusi micrograph pada ketiga baja sebelum dan sesudah perlakuan panas hingga 1275°C selama 45 menit dan didinginkan a) VLS, control; b) VLS, perlakuan panas; c) NVS, control; d) NVS, perlakuan; e) VHS, control; f) VHS, perlakuan
..... **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 2.8** Hasil photomicrograph menunjukkan inklusi pada pengujian longitudinal untuk baja a) sulfur tinggi dan b) sulfur rendah (Nisha C., Ali F, dan Bob Cryderman, 2008) .. **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 2.9** Hasil photomicrograph menunjukkan inklusi pada pengujian transversal baja a) sulfur tinggi; b) sulfur rendah; c) sulfur sangat rendah (Nisha C., Ali F, dan Bob Cryderman, 2008)**Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 3.1** Diagram alir metode penelitian... **Error! Bookmark not defined.**

- Gambar 3.2** *Calcined petroleum coke* **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 3.5** *Rotary autoclave* **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 3.6** *Thermocopel*..... **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 4.1** *Calcined petroleum coke* (CPC) dari Dumai, Riau **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 4.2** Hasil pengujian FT-IR pada *Calcined petroleum coke* bahan dasar..... **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 4.3** Grafik hubungan antara molaritas NaOH dengan persentase sulfur pada *calcined petroleum coke* **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 4.4** Grafik derajat desulfurisasi ... **Error! Bookmark not defined.**
- Gambar 4.5** Hasil pengujian FT-IR CPC pada variabel molaritas NaOH, yaitu 2.5M, 3M, dan 3.5M **Error! Bookmark not defined.**

DAFTAR TABEL

- Tabel 2.1** Perbandingan *petroleum coke*, *metcoke*, dan *coal* (<http://web.mit.edu/>)..... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 2.2** Komposisi *green petroleum coke* (U.S. Environmental Protection Agency, 2011)..... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 2.3** Komposisi *green petroleum coke* dan *calcined petroleum coke* (U.S. Environmental Protection Agency, 2011) **Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 2.4** Komposisi kimia pada material VHS, NVS, dan VLS (Kirby dkk, 1992)... **Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 2.5** Syarat parameter struktur mikto pada ketiga baja yang diberi perlakuan austenisasi pada 1250°C selama 10 menit dengan perhitungan dari Gladman et al., 1972 **Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 2.6** Kekerasan rata-rata untuk ketiga baja kontrol dan perlakuan panas **Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 4.1** Data persentase sulfur pada CPC no treatment....**Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 4.2** Daerah serapan dan ikatan kimia untuk puncak *calcined petroleum coke* bahan dasar**Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 4.3** Hasil pengujian XRF untuk variable molaritas NaOH **Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 4.4** Persentase penurunan kadar sulfur .. **Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 4.5** Analisa Persentase *Yield***Error! Bookmark not defined.**
- Tabel 4.6** Analisis daerah serapan dan ikatan kimia untuk masing-masing variabel molaritas NaOH *calcined petroleum coke* **Error! Bookmark not defined.**

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan negara kepulauan yang kaya akan hasil alamnya. Terdapat begitu banyak Sumber Daya Alam (SDA) berupa kekayaan tambang dan minyak bumi. Terdapat berbagai macam tambang yang terdapat di Indonesia, yaitu tambang emas, besi, nikel, bauksit, batu bara, dan lain-lain. Apabila diolah dengan benar, potensi ini akan mendatangkan banyak keuntungan baik secara langsung maupun tidak langsung. Dewasa ini tambang untuk kebutuhan energi masih menjadi sorot utama karena kebutuhan negeri terhadap bahan bakar. Bahan bakar diperlukan untuk pembangkit listrik dan digunakan untuk keperluan industri. Sumber daya alam Indonesia yang menjadi bahan bakar energi adalah minyak bumi mentah dan batu bara. Hasil pengolahan mineral tambang dan minyak bumi memiliki berbagai fungsi terutama di bidang perindustrian dan sumber energi bahan bakar. Eksplorasi yang dilakukan pada minyak bumi telah dilakukan oleh negara sendiri maupun bekerja sama dengan negara lain. Persebaran infrastruktur untuk pengolahan Minyak bumi hampir merata di Indonesia (Djmigas,2008). Pengolahan minyak bumi pada akhirnya bertujuan untuk dijadikan sumber energi bahan bakar seperti bensin solar, *oil*, *petroleum coke*, dan lain-lain. Salah satu potensi minyak bumi di Indonesia yang penting adalah *petroleum coke*. *Petroleum coke* adalah produk yang dihasilkan selama proses penyulingan minyak (*oil refining*).

Salah satu jenis *petroleum coke* adalah CPC (*Calcined Petroleum Coke*). *Calcined petroleum coke* dibuat dari RPC (*Raw Petroleum Coke*) melalui proses pirolisis temperatur tinggi. *calcined petroleum coke* merupakan material terbaik sebagai anoda karbon untuk peleburan alumina menjadi aluminium. Petroleum coke biasanya dikalsinasi pada rotary kiln dengan disemprotkan gas panas atau rotary hearth pada temperatur tinggi, yaitu sekitar 1200-1450°C. Pemanasan tinggi ini bertujuan untuk



BAB I PENDAHULUAN

menghilangkan kelembaban, Volatile Matter (VM), meningkatkan densitas pada kokas, meningkatkan kekuatan fisik, dan konduktivitas elektrik pada material (Khashayar dkk, 2014). Melalui proses kalsinasi dihasilkan peningkatan % karbon hingga 97%, mengurangi % sulfur hingga 0,45%.

Permintaan terhadap kebutuhan *petroleum coke* terus meningkat. Pada tahun 2010, permintaan akan petroleum coke mencapai 20 milyar MT. Adapun tiga perempat calcined petroleum coke yang di produksi banyak di gunakan untuk memproduksi alumunium. Meski demikian, keberadaan industri pengolahan *calcined petroleum coke* belum banyak di Indonesia. Padahal banyak negara telah memproduksi petroleum coke, antara lain Amerika, Canada, dan beberapa negara di Eropa (Morten Sorlie dkk, 2007). Keberadaan *calcined petroleum coke* sangat penting terutama untuk industri pengolahan aluminium, sebagai carburizer pada pengolahan besi tuang kelabu, dan sebagai sumber energi bakar, industri peleburan besi dan baja (*carbon riser*), industri baterai kering (*calcined coke*), industri pengecoran logam (*foundry coke*) dan lain-lain. Selain itu, *calcined petroleum coke* juga bermanfaat sebagai *foundry coke* (briket kokas untuk bahan bakar), *calcined coke* untuk industri kimia, plastik, refraktori baterai kering, industri serat karbon, dan grafit.

Melihat pentingnya keberadaan industri pengolah *calcined petroleum coke* seharusnya menjadi tantangan bagi industri pengolahan dalam negeri dalam memproduksi pengolahan *calcined petroleum coke*. Adapun masalah *calcined petroleum coke* hingga saat ini adalah keberadaan sulfur di dalamnya. Hingga kini *calcined petroleum coke* yang ada hanya dapat mengolah minyak untuk menjadi *calcined petroleum coke* dengan kadar sulfur 0,4-0,5% saja. Keberadaan sulfur sangat merugikan sehingga dibutuhkan *calcined petroleum coke* dengan kadar sulfur serendah-rendahnya untuk digunakan dalam industri. Semakin rendah kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke* biasanya akan semakin mahal. Untuk menghilangkan sulfur hingga 0,05% maka dilakukan suatu proses yang bernama desulfurisasi. Proses



desulfurisasi *calcined petroleum coke* diharapkan dapat menekan keberadaan sulfur serendah-rendahnya pada *calcined petroleum coke*. Dengan demikian dapat dihasilkan produk *calcined petroleum coke* yang baik untuk digunakan di industri, terutama industri pengolahan aluminium dan baja yang mensyaratkan keberadaan sulfur serendah-rendahnya. Karena apabila kadar sulfur tinggi akan merusak logam yang dihasilkan, baik aluminium maupun baja karbon. Adapun studi mengenai desulfurisasi *calcined petroleum coke* hingga saat ini masih kurang. Oleh karena itu, penulis hendak meneliti lebih jauh mengenai proses desulfurisasi pada *calcined petroleum coke* sehingga dapat dihasilkan *calcined petroleum coke* dengan kadar sulfur yang rendah.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan penjelasan pada latar belakang di atas, maka rumusan masalah dalam Tugas Akhir ini antara lain adalah :

1. Bagaimana pengaruh variasi molaritas NaOH terhadap kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke*?
2. Bagaimana pengaruh variasi molaritas NaOH terhadap kadar karbon dalam *calcined petroleum coke*?
3. Bagaimana pengaruh variasi molaritas NaOH terhadap ikatan molekul dalam *calcined petroleum coke*?

1.3 Batasan Masalah

Untuk menganalisa masalah pada penelitian ini terdapat beberapa batasan masalah, yaitu :

1. Ukuran *Calcined petroleum coke* dianggap homogen untuk semua proses.
2. Kadar sulfur dan karbon dalam *calcined petroleum coke* awal dianggap homogen.
3. Pengaruh lingkungan dianggap tidak berpengaruh.
4. Kinerja serta kondisi alat dianggap sama untuk semua proses.



BAB I PENDAHULUAN

5. Dalam perhitungan secara teori, sistem dianggap dalam kondisi *steady state*.

1.4 Tujuan Penelitian

1. Menganalisis pengaruh variasi molaritas NaOH terhadap kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke*.
2. Menganalisis pengaruh variasi molaritas NaOH terhadap kadar karbon dalam *calcined petroleum coke*.
3. Menganalisis pengaruh variasi molaritas NaOH terhadap ikatan molekul dalam *calcined petroleum coke*.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini diharapkan dapat memberikan gambaran dari ukuran butir dalam proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* sehingga dapat diketahui kadar NaOH yang optimal untuk menghasilkan sulfur yang sedikit.

1.6 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan tugas akhir terbagi dalam lima bab, yaitu :

BAB I PENDAHULUAN

Bab ini berisi tentang latar belakang penelitian, perumusan masalah, batasan masalah, tujuan penelitian, manfaat penelitian, dan sistematika penulisan laporan hasil penelitian.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi tentang teori – teori dari literatur yang berhubungan dan menunjang analisa permasalahan dalam penelitian ini.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Bab ini berisi rancangan penelitian, prosedur pelaksanaan, spesifikasi peralatan, dan material uji.

BAB IV ANALISIS DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi analisa data dari pelaksanaan dan hasil dari proses desulfurisasi *petroleum coke*.

BAB V KESIMPULAN



BAB I PENDAHULUAN

Bab ini berisi kesimpulan dari analisis data serta hasil yang telah didapat.

LAMPIRAN



BAB I PENDAHULUAN

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Petroleum Coke*

Petroleum coke masuk pada kelompok material dengan kadar karbon yang tinggi. Hal ini dihasilkan oleh kokas dari bahan baku yang diperoleh dari sisa proses penyulingan minyak primer dan sekunder (Heek, 2000). Adapun bentuk dari *petroleum coke* adalah berbentuk granular yang dipisahkan selama pemurnian minyak mentah (Joseph, 2015). Adapun proses yang digunakan dalam penyulingan minyak bumi adalah untuk meng-upgrade “residu” menjadi bensin dan bahan bakar distilat-range menengah. Residu tersisa setelah penyulingan yang berawal dari penyaringan minyak mentah berat. *Petroleum coke* memiliki warna hitam padat tersusun dari unsur utama karbon dan beberapa unsur lain dengan kadar rendah seperti sulfur, logam, dan *volatile matter*. Industri minyak bumi dan regulator federal mengkarakterisasi *petroleum coke* sebagai “co-product” karena *petroleum coke* memiliki beberapa nilai komersial sebagai bahan bakar boiler. Hampir setengah dari perusahaan pabrik penyulingan minyak menggunakan proses *coking*. Pabrik penyulingan minyak juga memproduksi *petroleum coke* sebagai *by-product* katalis yang pada akhirnya akan dikonsumsi sebagai bahan bakar oleh perusahaan penyulingan minyak.

Green petroleum cokes banyak digunakan sebagai bahan bakar pada *utilities* dan bahan baku untuk proses kalsinasi lanjutan. *Green petroleum cokes* biasanya digunakan pada produksi aluminium *anode-grade*, grafit elektroda, *needle-grade*, pigmen titanium dioksida. Anoda karbon yang digunakan pada produksi aluminium dibuat melalui karbonisasi pada campuran *petroleum coke* dengan sebagian kecil tar pengikat batu bara. Peresapan dengan *pitch* yang lebih umumnya digunakan untuk memproduksi kebutuhan anoda yang padat untuk memenuhi standar kerja yang dibutuhkan. Konsumsi rata-rata anoda pada sel elektrolisis garam *molten fluoride* tinggi, mencapai 0,5 t karbon untuk setiap ton



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

aluminium yang diproduksi (Jones, 1986). Oleh karena itu, sejumlah besar kokas yang dibutuhkan untuk anoda karbon dibuat untuk memenuhi syarat permintaan industri aluminium. Terdapat beberapa faktor yang menentukan kualitas *petroleum coke*, seperti massa jenis, keberadaan elemen logam dan sulfur, dan resistivitas elektrik. Pengetahuan tentang parameter struktur juga merupakan hal yang penting untuk mengkarakterisasi dan memanfaatkan *petroleum coke* (A. Radenovic; M. Legin-Kolar; Strojarsvo, 2008).

Pandangan tentang ketersediaan minyak mentah dan harga pengadaan *petroleum coke* yang tinggi, membuat peningkatan drastis untuk pengembangan kokas ramah lingkungan untuk manufaktur dari anoda karbon. Cadangan utama dalam memasak batubara memiliki aplikasi yang terbatas dalam industri metalurgi dan pembangkit listrik dikarenakan kandungan sulfur yang sangat tinggi (3-8%). Kandungan sulfur yang tinggi sangat tidak dibutuhkan karena masalah polusi udara (karena pembentukan SO_2) dan kemungkinan kontaminasi sulfur pada proses manufaktur baja dan aluminium. Hal ini mengharuskan suplai memiliki kadar abu yang rendah serta desulfurisasi kokas untuk industri karbon. (Kumar, M ; Singh, A K ; Singh, T N, 1996). Terdapat beberapa jenis kokas dan batubara yang digunakan. Adapun setiap jenis memiliki *heating value* dan harga yang berbeda.

Petroleum coke memiliki nilai kalor yang cukup tinggi dibandingkan dengan kokas metalurgi (*metcoke*) dan batu bara bitumen pada Tabel 2.1. Semakin tinggi *heating value* bergantung pada tingginya kadar sulfur dan kandungan nitrogen. Kadar abu relatif lebih rendah dibandingkan dengan batu bara, tetapi kandungan selebihnya terdapat dalam bentuk logam berat. Karena lingkungan thermal yang drastis dimana *petroleum coke* terbentuk, terdapat sangat sedikit *volatile matter* yang mudah terbakar. Rendahnya kandungan volatile, dalam perbandingan pada batu bara dan bahan bakar fosil lainnya, membuat *petroleum coke* lebih sulit



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

untuk menyalakan dan mempertahankan pembakaran (Anthony, 1992).

Kokas Bituminus masuk pada dua subtype, yaitu thermal dan metalurgi. Metallurgical coke (metcoke) dibuat dari abu rendah, kokas bituminous sulfur rendah, dengan sifat pengkokasan khusus. Untuk memproduksi metcoke, kokas tertentu dipanaskan pada oven panas dengan grade metcoke pada temperatur 1000°F sampai 2000°F untuk mencampur *fixed carbon* dan abu yang melekat, dan menghilangkan sebagian besar volatile matter (<http://www.oxbow.com/>). Sekitar 1,5 ton batu bara metalurgi menghasilkan 1,5 ton metcoke. Produk akhir adalah sumber karbon hampir murni dengan ukuran mulai dari bola basket (*foundry coke*) hingga berukuran bubuk halus (*coke breeze*).

Tabel 2.1 Perbandingan *petroleum coke*, *metcoke*, dan *coal* (<http://web.mit.edu/>).

Fuel	Coal Rank	Btu/lb.	\$/Short Ton
Petcoke	n.a	14,200	See Note
Metcoke	Metallurgic	12,600	171.51
Steam Coal:			
Pittsburgh #8	Bituminous	13,000	68.25
Illinois	Bituminous	11,000	45.40
Powder River Basin	Sub-Bituminous	8,800	10.30

2.1.1 Petroleum coke grades

Terdapat berbagai jenis petroleum coke, tergantung pada temperature operasi pemanasan, lama waktu pemanasan, dan kualitas dari bahan baku minyak, salah satu dari beberapa jenis *petroleum coke* dapat diproduksi :

- *Sponge coke*, jenis yang paling umum dari regular-grade *petroleum coke*, digunakan sebagai bahan bakar padat.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Kebanyakan digunakan untuk anode-grade yang tumpul dan hitam, memiliki poros, dan strukturnya amorfus.

- *Needle coke*, premium-grade *petroleum coke* yang terbuat dari bahan baku minyak bumi khusus, digunakan dalam pembuatan elektroda grafit berkualitas tinggi untuk industri baja. Tidak digunakan dalam produksi anoda perak, memiliki struktur kristalin *broken needle*, dan secara kimia diproduksi melalui *cross linking* pada kondensasi hidrokarbon aromatic selama reaksi pengkokasan (*coking*).
- *Shot coke*, dihasilkan dari bahan baku minyak bumi, digunakan sebagai bahan bakar, tetapi kurang diinginkan dibandingkan sponge coke. Sebagian besar sebagai bahan bakar yang padat, memiliki bentuk bulat dan secara fisik diproduksi melalui pengendapan asphaltenes (aspal).
- *Purge coke*, diproduksi melalui flexi-coking, digunakan sebagai bahan bakar dalam boiler.
- *Catalyst coke*, karbon diendapkan pada katalis, yang digunakan dalam berbagai proses pemurnian, tetapi tidak dapat dipulihkan dalam bentuk konsentrat. (Andrews, Anthony ; Lattanzio, Richard K., 2013)



Source: John D. Elliott, Shot Coke: Design & Operations, http://www.fwc.com/publications/tech_papers/oil_gas/shotcoke.pdf.



Gambar 2.1 *Sponge iron* (kiri) dan *shot coke* (kanan)
(John D Ellison, <http://www.fwc.com/publications/>)



2.1.2 Komposisi *Petroleum Coke*

Petroleum coke mengandung kandungan utama berupa karbon. Komposisi kimia pada *petroleum coke* tergantung pada komposisi bahan baku minyak bumi pada penyulingan. Pengotor *petroleum coke* (sebagai contoh susbtansi karbon non karbon) termasuk beberapa sisa hidrokarbon yang tersisa dari pengolahan (disebut sebagai *volatiles matter*), serta beberapa unsur lain seperti nitrogen, sulfur, nikel, vanadium, dan logam berat lainnya. Pengotor ini ada sebagai residu yang mengeras yang tertangkap dalam karbon matriks kokas. Tabel 2.2 menunjukkan informasi mengenai komposisi *green petroleum coke*.

Tabel 2.2 Komposisi *green petroleum coke* (U.S. Environmental Protection Agency, 2011)

Component	Micronized (% weight)	Trace Metals	Pellet (ppm)	PAHs	Pellet (ppm)	Micronized (ppm)
Carbon	89.8 ± 0.2	Vanadium	1748±268	2-methyl naphthalene	11.5±0	26±0
Hydrogen	4.2 ± 0.7	Silicon	415±464	Benzo[a]pyrene	1.8±0.1	12±1.4
Nitrogen	3.3 ± 0.08	Nickel	343±34	Naphtalene	3.6±0	11±0
Oxygen	1.7 ± 0.4	Aluminium	263±82	1-Methyl naphthalene	2.9±0.3	11±1.4
Sulfur	1.1 ± 0.06	Iron	263±67	Dibenzo[g,h,i]perylene	1.2±0.2	10.4±2.3
Ash	0.2 ± 0.05			Chrysene	0.99±0.16	9.7±0.4
				Phenanthrene	0.66±0.04	8±0.3
				Benzo[a]anthracene	0.58±0.01	7.5±0.6
				Dibenzo[a,h]anthracene	0.50±0.01	4.2±0.1
				Benzo[b]fluoranthene	0.57±0.07	3.8±0.1
				Anthracene	0.14±0.14	3.4±0.2



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Tabel 2.3 Komposisi *green petroleum coke* dan *calcined petroleum coke* (U.S. Environmental Protection Agency, 2011)

Composition	Green	Calcined
Carbon	89.58±91.80	98.40
Hydrogen	3.71±5.04	0.14
Oxygen	1.30±2.14	0.02
Nitrogen	0.95±1.20	0.22
Sulfur	1.29±3.42	1.20
Ash (including heavy metals such as nickel and vanadium)	0.19±0.35	0.35
Carbon-Hydrogen Ratio	18:1-24:1	910:1

2.1.3 Kegunaan *Petroleum Coke*

Petroleum coke dapat dibakar sebagai bahan bakar di pembangkit industri dan listrik. Pabrik semen dan pembangkit listrik saat ini merupakan dua konsumen terbesar dari petcoke. Ada beberapa penggunaan yang terbatas sebagai pemanas ruangan dan di *kiln* bat komersial di Eropa, dan pada pasar kecil sebagai baru bara metalurgi yang komponennya bercampur untuk kebutuhan industri baja. Di Amerika, kandungan sulfur yang tinggi dapat membatasi petcoke dalam pencampuran batubara/petcoke di sebuah plant yang didesain untuk batu bara. Namun, baru-baru ini dirancang boiler *Circulating Fluidized Bed* (CFB) yang dapat menampung 100% kokas dengan kadar sulfur yang tinggi. Bahan bakar kelas petcoke dapat menggantikan "batubara uap" di boiler pembangkit listrik, memiliki keuntungan dari nilai kalor yang lebih tinggi (dibahas di bawah). *Fuel grade petroleum coke* dapat mensubstitusi "batubara uap" di boiler pada pembangkit listrik yang memiliki kelebihan yaitu *heating value* yang lebih tinggi. *Anoda grade calcined petcoke* adalah bahan



baku utama yang digunakan dalam pembuatan anoda karbon untuk digunakan dalam peleburan aluminium. Anoda bertindak sebagai konduktor listrik dan sebagai sumber karbon dalam sel elektrolit yang mengurangi alumina menjadi logam aluminium. Produsen anoda karbon terutama *captive operation* pada perusahaan peleburan aluminium, membeli *anode grade calcined petcoke*, mencampurnya dengan *pitch binder*, memberi tekanan pada campuran hingga menjadi blok, dan kemudian memanggangnya hingga bentuk hampir selesai, dan anoda karbon mengeras (Anthony A dan Ridchard K, 2013).

2.1.4 Proses Pengkokasan

Saat ini, terdapat 3 jenis proses pengkokasan, yaitu *delayed*, *fluida*, dan *flexicoking*. Jenis yang paling banyak digunakan adalah *delayed coke*.

a) Delayed Coke

Produk kokas dari sebuah *delayed coker* diklasifikasikan sebagai shot, sponge atau needle coke, tergantung pada sifat kimia dan fisiknya (S. Birghilla, 2011). *Delayed coking* merupakan sebuah proses *thermal cracking* yang mengubah residu ke produk berupa aliran gas dan konsentrat kokas karbon. Hal ini disebut *delayed coking* karena retak berlangsung di drum kokas, bukan di tungku maupun di reaktor. Pertama, residu tersebut dipanaskan pada *furnace* dan kemudian dimasukkan ke bagian bawah kokas drum. Pada produk yang mengalami retak ringan ditarik pada bagian atas drum dan mengirimnya ke sebuah *fractionator* yang dipisahkan oleh bensin, naphtha, minyak gas, dan produk yang lebih ringan lainnya. Drum di “de-coked” melalui proses pemotongan hidrolik atau mekanik. Pada *delayed coking*, salah satu *coking drum* diisi sementara drum *de-coked* kedua dikosongkan. Proses ini pertama kali dikomersialkan pada tahun 1928, *delayed coking* mendominasi kilang minyak di AS yang mengolah minyak mentah berat.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA



Gambar 2.2 Puget Sound Refinery Unit *delayed coking* milik Shell (U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxic, 2011).

b) *Flexy-coking*

Flexy-coking merupakan proses *fluidized-bed thermal cracking* kontinyu yang terintegrasi dengan gasifikasi kokas. Adapun *flexy-coking* mengkonversi sebagian besar kokas karbon ke karbon monoksida (CO), yang kemudia dicampur dengan karbon (C2) dan hidrokarbon ringan untuk memproduksi gas bahan bakar berkualitas rendah. Proses ini telah dikomersialisasikan pada 1976.



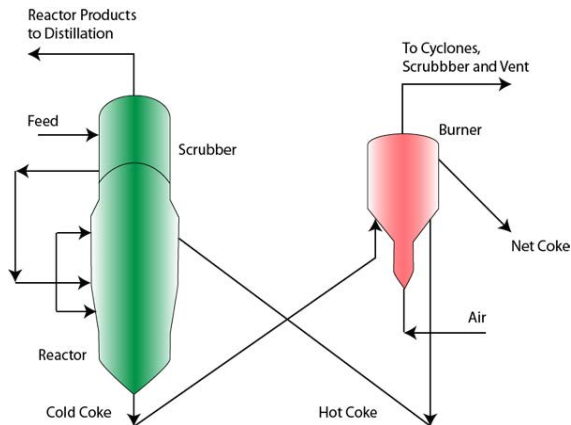
BAB II TINJAUAN PUSTAKA



Gambar 2.3 Exxon Mobil *Flexi-coking* unit di Rotterdam, Belanda (Exxon Mobil Research & Engineering Company, 2010)

c) *Fluid coking*

Fluid coking—merupakan sebuah variasi pada *flexi-coking* yang menggunakan pusaran untuk memisahkan kokas. Proses ini telah dikomersialkan pada tahun 1954 (Anthony A. dan Richard, 2013).



Gambar 2.4 *Fluid coking system* (source: <http://www.nptel.ac.in>)



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.2 Sulfur

2.2.1 Sifat Sulfur

Sulfur merupakan unsur yang secara alami ada di bumi. Unsur sulfur berwarna kekuningan. Pada tabel periodic, sulfur terletak pada periode 3, golongan VI A. merupakan kategori elemen poliatomik non metal. Titik leburnya adalah 388,36 K, temperatur didih 717,8 K, dan massa jenis alpha: 2.07 g/cm^3 ; beta: 1.96 g/cm^3 ; gamma: 1.92 g/cm^3 . Bentuk struktur kristalnya adalah orthorhombic. Apabila dibakar, sulfur mengeluarkan api berwarna biru dalam bentuk sulfur dioksida.



Gambar 2.5 Sulfur (Boere, R. T, 2001)

Sulfur dapat berperilaku secara kimiawi dalam dua cara. Pertama, sebuah atom sulfur dapat menangkap dua electron untuk melengkapi secara hukum oktet, sehingga membentuk ion sulfida stabil S^{2-} dengan konfigurasi electron $[\text{Ar}]$. Sulfur juga dapat memiliki oksidasi positif terutama kehadiran oksidan kuat seperti fluor dan oksigen. Sulfur mudah terbakar di udar untuk membentuk sulfur dioksida yang merupakan gas menyengat. Dalam reaksi sulfur ini, terbentuk ikatan kovalen dengan oksigen. Tetapi karena atom oksigen memiliki afinitas electron yang lebih besar dari atom sulfur, electron bersama bergeser ke arah oksigen.

Kedua atom sulfur dan oksigen memiliki 6 elektron di tingkat energi terluarnya. Oleh karena itu, sulfur akan membentuk



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

molekul diatomik seperti oksigen, S_2 . Sebenarnya belerang membentuk molekul diatomik hanya pada suhu tinggi. Pada suhu biasa membentuk cincin dari 8 atom belerang yang terikat bersama oleh ikatan kovalen (Gambar 2.5)



Gambar 2.6 *Crown shape* pada molekul sulfur, S_8 (Boere, R. T, 2001)

Perbedaan terletak pada kekuatan relatif dari satu (misalnya O-O vs S-S) dan ikatan ganda (O = O vs S = S). Hanya untuk unsur-unsur periode kedua dari tabel periodik adalah energi ikatan ganda lebih besar dari jumlah dua ikatan tunggal (Boere, 2001).

2.2.2 Ikatan Sulfur pada Batubara

Sulfur ditemukan dalam bentuk senyawa organik dan inorganik pada batu bara seperti pirit, markasit, dan sulfat (Nukman dan Suharjo Poertadji, 2006). Sulfur merupakan bahan yang stabil dalam senyawa organik batubara dan sering disebut sulfur organik yang tersebar secara merata ke seluruh batubara. Sulfur dalam jumlah sangat kecil dapat berbentuk sebagai sulfat seperti kalsium sulfat atau besi sulfat. Kadar sulfur dalam batu bara bervariasi mulai dari jumlah yang sangat kecil (*traces*) sampai lebih dari 4% (Edy dkk, 1998).

Sulfur bebas ditemukan hanya secara sporadikal. Pirit dan markasit ditemukan pada kuantitas besar tetapi dengan proporsi yang berbeda. Sulfat, terutama gypsum, berasal terutama selama proses karbonisasi dan sekundernya selama pelapukan pirit. Sulfur organik biasanya terikat pada struktur dibenzenethiophene, benzenethiophene dan thiols. Pirit ditemukan dalam bentuk



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

epigenetic dan singenetik. Pirit singenetik dibentuk selama fase pertama dari proses pembentukan batubara (Peter dkk, 2006).

2.2.3 Pengaruh kadar sulfur

Sulfur merupakan salah satu unsur yang banyak ditemukan pada kokas, batu bara, dan minyak bumi. Keberadaan sulfur pada bahan bakar tersebut memberkikan dampak yang tidak diharapkan. Adapun bahaya pada sulfur dan senyawa sulfur dalam minyak akan mempersulit selama proses penyimpanan, pengolahan dan transportasi, dimana sebagian kadarnya masuk ke dalam produk sehingga menyebabkan kontaminasi, penonaktifan katalis, korosi sebagian dan pembentukan senyawa seperti SO_2 dan H_2S , yang dapat menyebabkan masalah yang serius bagi kesehatan manusia dan lingkungan.

Penambahan unsur di dalam paduan logam akan berdampak pada kualitas logam yang dihasilkan. Perubahan kualitas pada logam meliputi sifat mekanik seperti kekuatan tarik, kekuatan luluh, kekerasan, elongasi. Untuk skala mikro berupa ukuran butir dan fasa. Elemen sulfur pada paduan logam menyebabkan banyak dampak yang tidak diinginkan. Pada baja VLS (Vanadium Low Sulphur), NVS (No Vanadium High Sulphur), dan VHS (Vanadium High Sulphur), terdapat analisis mengenai pengaruh konsentrasi sulfur terhadap sifat mekanik dan fasa pada keadaan normal dan perlakuan panas. Pada baja VLS dengan kandungan Vanadium diperkirakan diperkuat oleh presipitasi microalloy tetapi dimiliki oleh beberapa partikel mangan sulfida. Kemudian ferit intergraular kecil harus bernukleasi. Jenis selanjtunya adalah NVS, dimana pada jenis baja ini tidak dapat mengalami presipitasi harden dan sekalipun mangan sulfida tinggi, terdapat beberapa intergranular yang diperkirakan muncul karena tidak adanya vanadium untuk presipitasi partikel mangan sulfida. Jenis terakhir adalah VHS, mengandung unsur vanadium dan sulfur yang tinggi. Berikut adalah persentase kadar sulfur pada baja VHS, NVS, dan VLS.



Tabel 2.4 Komposisi kimia pada material VHS, NVS, dan VLS
(Kirby dkk, 1992)

Steel	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cu	%Ni	%Cr	%Mo	%Al	%V
VLS	0.38	0.46	0.02 0	0.03 0	0.23	0.21	0.09	0.22	0.04	0.00 1	0.05 3
NVS	0.38	0.60	0.01 8	0.10 2	0.07 5	0.25	0.07	0.12	0.04	0.00 0	0.00 4
VHS	0.39	0.50	0.02 0	0.09 4	0.25	0.22	0.08	0.14	0.04	0.00 0	0.05 9

Adapun hasil penelitian yang dilakukan oleh Kirby dkk pada tahun 1992 pada ketiga jenis baja tersebut adalah apabila dibandingkan dengan VLS, pada baja NVS dan VHS (terutama untuk baja NVS) :

1. Meningkatkan fraksi volume proeutectoid ferrite
2. Menurunkan volume fraksi pearlite
3. Meningkatkan ukuran koloni perlit
4. Menurunkan kekuatan luluh
5. Menurunkan kekuatan tarik
6. Menurunkan kekerasan
7. Meningkatkan elongasi
8. Efek sulfur dan vanadium yang tinggi untuk pembentukan intergranular ferit pada *medium carbon steel* dengan struktur mikro ferrite pearlite
9. Sulfur yang tinggi efektif mengurangi ukuran butir austenit pada proses austenisasi
10. Mengurangi temperatur transisi impact dengan meningkatnya pembentukan intergranular ferit dan mengurangi rata-rata ruang bebas ferit.



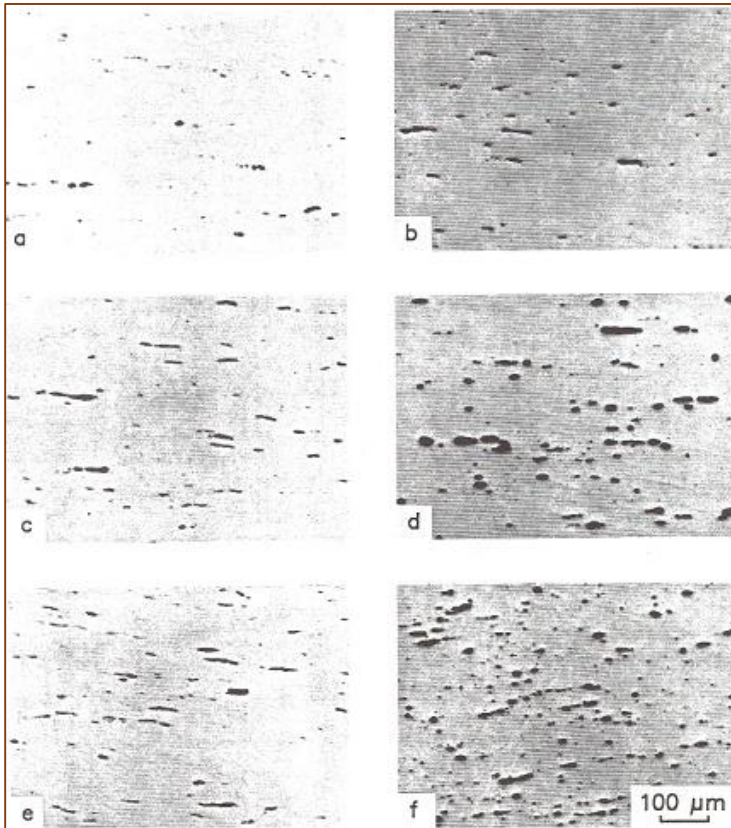
BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Tabel 2.5 Syarat parameter struktur mikro pada ketiga baja yang diberi perlakuan austenisasi pada 1250°C selama 10 menit dengan perhitungan dari Gladman et al., 1972

Measured Microstructural Factor	Steel		
	VLS	NVS	VHS
Proeutectoid Ferrite Volume Fraction (f_n)	9.2%	13.4%	18.0%
Proeutectoid Ferrite Grain Size (d_n) (mm)	0.0118	0.0112	0.0105
Pearlite Interlamellar Spacing (S_n) (mm)	$0.18 \cdot 10^{-3}$	$0.17 \cdot 10^{-3}$	$0.17 \cdot 10^{-3}$
Volume Fraction of Pearlite ($f_p = 1 - f_n$)	90.8%	86.6%	82.0%
Pearlite Colony Size (d_p) (mm)	$13.1 \cdot 10^{-3}$	$16.3 \cdot 10^{-3}$	$17.5 \cdot 10^{-3}$
Pearlitic Cementite Plate Thickness (t) (mm)	$11.3 \cdot 10^{-4}$	$11.3 \cdot 10^{-4}$	$12.1 \cdot 10^{-4}$

Tabel 2.6 Kekerasan rata-rata untuk ketiga baja kontrol dan perlakuan panas

Heat Treat Condition	VLS Steel		NVS Steel		VHS Steel	
	Average Hardness	95% C.I. Tolerance	Average Hardness	95% C.I. Tolerance	Average Hardness	95% C.I. Tolerance
As Received	HRC 30.0	± 0.7	HRC 25.0	± 1.2	HRC 28.0	± 0.8
1200°C 10 minutes	HRB 100.0	± 0.6	HRB 94.0	± 0.9	HRB 99.0	± 0.5
1250°C 10 minutes	HRB 103.0	± 1.7	HRB 94.0	± 1.3	HRB 99.0	± 0.7
1300°C 10 minutes	HRB 100.0	± 1.1	HRB 96.0	± 0.3	HRB 100.0	± 0.8



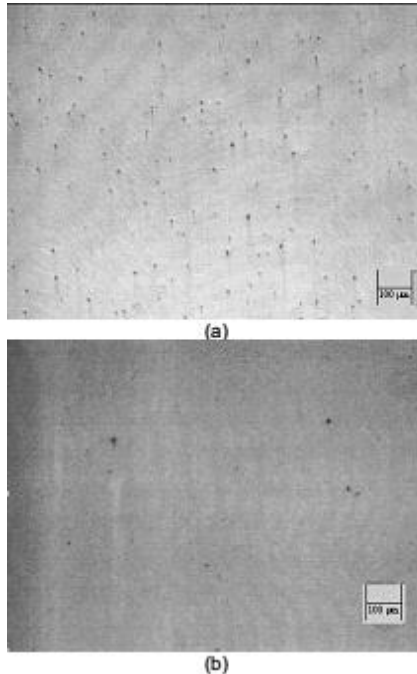
Gambar 2.7 Inklusi micrograph pada ketiga baja sebelum dan sesudah perlakuan panas hingga 1275°C selama 45 menit dan didinginkan a) VLS, control; b) VLS, perlakuan panas; c) NVS, control; d) NVS, perlakuan; e) VHS, control; f) VHS, perlakuan

Penelitian yang serupa untuk meneti tentang pengaruh sulfur pada baja dilakukan oleh Nisha Cyril, Ali Fatemi, dan Bob Cryderman pada 2008. Adapun specimen yang digunakan adalah baja jenis SAE 4140 dengan 3 jenis material yaitu sulfur tinggi (0,077 wt%), sulfur rendah (0,012 wt%), dan sulfur sangat rendah



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

(0,004 wt%). Adapun pengujian yang dilakukan adalah pengujian longitudinal (2 jenis specimen yaitu sulfur tinggi dan sulfur rendah) dan transversal.

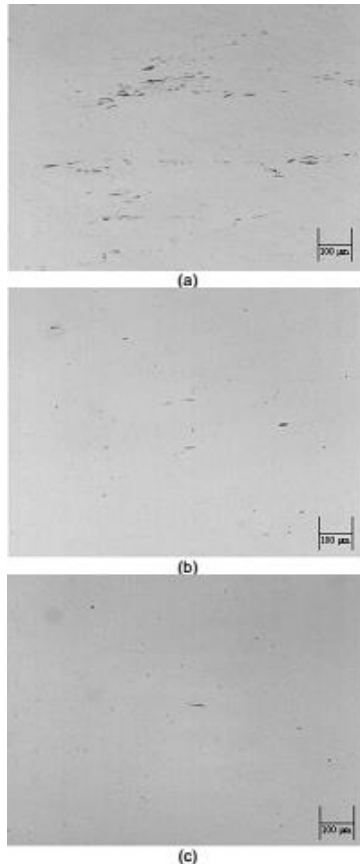


Gambar 2.8 Hasil photomicrograph menunjukkan inklusi pada pengujian longitudinal untuk baja a) sulfur tinggi dan b) sulfur rendah (Nisha C., Ali F, dan Bob Cryderman, 2008)

Hasil photomicrograph menunjukkan keberadaan inklusi yang sangat banyak untuk baja sulfur tinggi. Berbeda dengan pada baja sulfur rendah yang menunjukkan gambar yang cenderung lebih bersih dengan sangat sedikit inklusi (Nisha C., Ali F, dan Bob Cryderman, 2008).



BAB II TINJAUAN PUSTAKA



Gambar 2.9 Hasil photomicrograph menunjukkan inklusi pada pengujian transversal baja a) sulfur tinggi; b) sulfur rendah; c) sulfur sangat rendah (Nisha C., Ali F, dan Bob Cryderman, 2008)

Bila dikaji secara mekanik, sifat mekanik pada Sulfur tinggi baik transversal maupun longitudinal memiliki kekuatan luluh, amplitude regangan plastik, ketahanan *failure*, dan % elongasi yang sangat rendah (Nisha C., Ali F, dan Bob Cryderman, 2008). Hal tersebut merupakan hal yang sangat tidak diinginkan pada baja. Sehingga dalam hal ini, keberadaan sulfur pada baja sangat



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

tidak diinginkan. Demikian pula pada produksi aluminium. Efek sulfur pada reaktivitas anoda sulit ditentukan karena sulfur dalam anoda berubah – ubah sesuai dengan situasi pengotor anoda. Reaktivitas udara *petroleum coke* meningkat sementara reaktivitas CO₂ menurun dengan meningkatnya kadar sulfur dalam *petroleum coke*.

2.3 Desulfurisasi

Desulfurisasi memiliki arti yaitu menghilangkan elemen sulfur. Desulfurisasi biasanya dilakukan pada batubara dan minyak dengan tujuan menghilangkan elemen sulfur pada batu bara dan minyak. Secara umum, proses desulfurisasi pada petcoke adalah desorpsi sulfur organik dan penghapusan sulfur organik pada gugus karbon aromatik. Proses desulfurisasi dilakukan dengan temperatur yang tinggi (di atas 1100°K). Penghilangan sulfur lebih banyak adalah dengan menggunakan pengikat berupa bahan kimia, khususnya tiofena. Sulfur ini memiliki stabilitas yang lebih daripada senyawa sulfur organik lainnya dan jauh lebih sulit dalam proses pereduksiannya. Tiofena adalah salah satu unsur sulfur organik yang terkandung pada petcoke. Terdapat beberapa metode desulfurisasi yang ada seperti ekstraksi pelarut, perlakuan dengan bahan kimia, hidrodessulfurisasi, dan desulfurisasi termal.

2.3.1 Mekanisme Desulfurisasi Termal

Desulfurisasi termal adalah proses dimana *petroleum coke* dipanaskan dalam reaktor yang statis dibawah tekanan atmosfer dalam suasana inert pada temperatur tertentu dan kemudian ditahan pada temperatur tertentu untuk jangka waktu tertentu. Proses ini menjadi proses yang paling menjanjikan untuk desulfurisasi *petroleum coke*, dan dapat menjadi satu – satunya apabila teknik lain terbukti sulit atau tidak efisien seperti yang ditemukan dalam *petroleum coke* syuriah. Temperatur maksimum yang digunakan menentukan sebagian besar jumlah penghilangan sulfur. Kebanyakan senyawa sulfur organik tidak mengalami



dekomposisi termal dibawah temperatur 750 K, meskipun beberapa senyawa terurai pada temperatur yang lebih rendah seperti beberapa sulfida yang terurai pada temperatur 530 – 670 K. Efisiensi dalam proses desulfurisasi, bagaimanapun tidak hanya bergantung pada temperatur maksimum yang digunakan pada *petroleum coke*, tapi juga dipengaruhi oleh faktor – faktor lain termasuk tingkat pemanasan, kondisi gas, dan waktu tahan pada temperatur maksimum. (Ibrahim, Hassan; Monla, Mohammad, 2004)

Pada temperatur sampai 850°C, setiap sulfur yang berada di pori – pori kokas hilang melalui proses sederhana. Retak pada rantai samping yang mengandung sulfur juga bisa terjadi pada temperatur ini dan mengakibatkan hilangnya sulfur. Untuk kokas yang terbuat dari gugus aromatik berlebih, proses penghilangan sulfur terjadi sangat kecil pada temperatur 850°C sampai mendekati temperatur 1300°C. Pada temperatur diatas 1300°C, proses desulfurisasi dapat meningkat drastis. Temperatur ini cukup tinggi untuk mengurangi komposisi senyawa sulfur – hidrokarbon seperti tiofena. Untuk peningkatan temperatur lebih lanjut diatas 1500°C tidak pasti menyebabkan desulfurisasi terjadi lebih besar karena hal ini bergantung juga pada sifat alami kokas. (Edwards, Les Charles; Neyrey, Keith J; Lossius, Lorentz Petter, 2007)

2.3.2 Mekanisme Hidrodesulfurisasi

Hidrodesulfurisasi merupakan proses menghilangkan elemen sulfur dengan bantuan air sebagai medianya. Untuk proses desulfurisasi kokas dengan penambahan larutan NaOH, langkah – langkahnya adalah sebagai berikut :

a) Peresapan kokas dengan alkali reagen.

Butiran kokas dengan ukuran 40/60 mesh, dicampur dengan larutan alkali reagen dan diuapkan sampai kering pada temperatur mendekati 80°C dengan pengadukan. Rasio berat alkali reagen dengan berat kokas didefinisikan rasio perbandingan berat, W/R. Alkali reagen yang meresap adalah NaOH 1M. Proses peresapan



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

dan pengeringan pada temperatur yang lebih tinggi atau pada temperatur kamar menghasilkan desulfurisasi yang lebih rendah selama tahap hidrogenasi. Beberapa percobaan juga dilakukan menggunakan alkali reagen yang lain seperti KOH dan LiOH. Peresapan yang terjadi di udara atau atmosfer inert tidak mempengaruhi tingkat pengurangan sulfur dalam tahap hidrogenasi berikutnya.

b) Hidrodesulfurisasi.

Kokas yang tercampur dengan reagen (5 gr) dimasukkan ke dalam reaktor pada temperatur kamar, aliran hidrogen didirikan, dan tungku dinyalakan. Butuh waktu 30 menit untuk mencapai temperatur yang diinginkan. Laju aliran hidrogen 120 ml, diukur dengan menggunakan outlet yang ada pada reaktor. Sampel dianalisa setiap 5 menit dengan gas kromatografi dan limbah reaktor yang digosok dengan NaOH.

c) Pencucian untuk menghilangkan dan memulihkan alkali reagen.

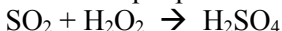
Setelah proses hidrodesulfurisasi, kokas dicuci dengan air (≈ 5 gr coke/500 ml H_2O) pada temperatur $80^\circ C$ selama 12 jam. Kemudian air dibuang, dan sampel dikeringkan pada temperatur $100^\circ C$ di udara. Pencucian adalah bagian yang tak terpisahkan pada proses desulfurisasi dengan NaOH yang digunakan untuk peresapan kokas, karena ini merupakan komponen dari proses desulfurisasi yang bisa pulih dengan pencucian dan dapat digunakan untuk reagen pada proses peresapan lebih lanjut. Laju pencucian sangat signifikan namun berbanding terbalik dengan waktu. Kira – kira 50% kokas dari dasar bisa diekstrak dalam waktu 1 jam dan $\approx 70-75\%$ dalam 12 jam. Karena sedikit NaOH yang digunakan dalam percobaan ini bisa mencapai $>80\%$ desulfurisasi dan sebagian bagian yang signifikan dari alkali reagen dapat diperoleh kembali dengan pencucian dan dapat digunakan kembali, maka NaOH yang digunakan



tampaknya bertindak sebagai katalis dalam proses desulfurisasi.

d) Penentuan sulfur dalam kokas.

Pembakaran temperatur tinggi (ASTM D-3177-75) digunakan secara independen untuk menentukan proses desulfurisasi melalui H_2S dan total penghilangan sulfur. Metode ini dirancang khusus dalam penentuan sulfur dalam batubara dan kokas secara cepat. Langkahnya adalah membakar kokas dalam tungku tabung pada temperatur $\approx 1000^\circ\text{C}$ dalam aliran oksigen. Oksida sulfur dicampur dengan larutan hidrogen peroksida akan luluh menjadi asam sulfat yang kemudian dititrasi dengan NaOH standar sampai pH 4.5.



Presentase desulfurisasi ditentukan dengan membandingkan presentase sulfur dalam residu dengan sampel awal. Setiap sisa dari senyawa natrium dalam kokas telah terbukti membentuk logam sulfat dan ini tidak terdekomposisi menjadi SO_2 selama proses pembakaran. Kecuali bila ada pernyataan yang spesifik bahwa pembakaran temperatur tinggi digunakan untuk menentukan sulfur. (George, Zacheria M ; Schneider, Linda G, 1982)

2.4 Sodium Hidroksida (NaOH)

2.4.1 Karakteristik NaOH

NaOH atau sering disebut sebagai *caustic soda* dapat digunakan untuk meningkatkan pH pada *ballast water* hingga pH menjadi 12. Pada pH yang tinggi ini telah ditunjukkan untuk menonaktifkan berbagai organisme. Apabila NaOH padat dimasukkan ke dalam air maka akan menyebabkan terionisasinya NaOH menjadi ion Na^+ (sodium) dan OH^- (hidroksida). Saat ini, natrium hidroksida sebagian dihasilkan dari elektrolisis larutan natrium klorida. Manfaat natrium hidroksida sangat banyak ditemukan pada pembuatan sabun, detergen, tekstil, dan lain-lain.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Adapun NaOH memiliki sifat eksotermis atau menghasilkan panas (sistem ke lingkungan).

Tabel 2.7 Karakteristik NaOH (sumber: www.matweb.com/MaterialPropertyData)

Karakteristik	Nilai
Massa Jenis	2.13 g/cc
Berat Molekul	39.997 g/mol
Panas Fusi	165.012 J/g
Panas Vapor	4375.33 J/g
Kapasitas Panas	1.48761 J/g°C
Titik Lebur	323 °C
Titik Didih	1388 °C
Panas Pembentukan	-425.6 kJ/mol

2.4.2 NaOH pada Desulfurisasi

NaOH merupakan aspek penting dalam proses desulfurisasi dalam hal ini NaOH berperan sebagai katalis.

Pengaruh Na dalam proses desulfurisasi juga membantu untuk mengikat sulfur yang ada disaat H_2S berikatan dalam fase gas. Na_2S akan berikatan dalam fase padatan yang terbentuk dari hasil endapan. Endapan Na_2S terbentuk oleh hasil dari proses hidrodesulfurisasi. Ikatan Na – S ini kemungkinan akan menghasilkan pengotor pada kokas.

Hidrogen pada NaOH dapat menyebar dan bereaksi dengan sulfur membentuk H_2S . Karena pori-pori kokas tertutup, H_2S sulit untuk berdifusi keluar. Hal ini memungkinkan bahwa selama peresapan dan pengeringan, yang dianggap sebagai proses aktivasi dari reaksi ini, rantai C-S melemah dan senyawa sulfur reaktif dapat berdifusi menuju permukaan granula dan akan mudah bereaksi dengan hidrogen untuk membentuk H_2S . Besar kemungkinan senyawa sulfur dalam kokas mungkin hadir sebagai



sulfida organik dari jenis R-S-R, dimana R bisa menjadi gugus aromatik atau gugus alifatik :



Berdasarkan gugus di atas memungkinkan bahwa NaOH yang dihasilkan secara in-situ bisa membantu dalam meningkatkan proses desulfurisasi. (George, Zacheria M; Schneider, Linda G, 1982)

2.4.3 Pengaruh Variasi Proses Dalam Proses Hidrodesulfurisasi Coke dengan NaOH

Terdapat berbagai parameter yang digunakan untuk divariasikan guna mendapatkan tujuan desulfurisasi yang optimal. Temperatur memberikan peran yang sangat penting pada proses desulfurisasi. Temperatur yang tinggi dapat menghilangkan sulfur dari kokas. Temperatur tinggi berarti pula tekanan yang tinggi, sehingga perlu diperhatikan ketebalan dinding reaktor apakah telah sesuai atau tidak. Karena apabila tidak, maka reaktor dapat meledak. Untuk perbandingan berat 0.040 pada kisaran temperatur 550 - 850°C selama 2 jam menunjukkan proses desulfurisasi maksimum pada temperatur $\approx 700^\circ\text{C}$. Penurunan tingkat penghilangan sulfur pada temperatur $>700^\circ\text{C}$ mungkin diakibatkan hilangnya struktur kokas atau hilangnya NaOH akibat menguap.

Kedua, rasio berat. Sampel kokas dengan rasio berat NaOH dari 1:100, 1:200, 1:300, 1:400, 1:10, dan 1:20 di hidrodesulfurisasi pada temperatur 700°C. Hasilnya adalah proses desulfurisasi meningkat sebanding dengan peningkatan rasio berat NaOH. Peningkatan cukup pesat dan mencapai tingkat konstan pada rasio 0.040 dengan hasil desulfurisasi mencapai $\approx 85\%$. 32% desulfurisasi pada rasio 0 mengacu pada desulfurisasi langsung.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Ketiga, tekanan parsial hidrogen. Desulfurisasi memiliki ketergantungan yang kuat dengan tekanan parsial hidrogen. Efek dari Na^+ , K^+ , dan Li^+ pada proses desulfurisasi adalah sama. Sedikit percobaan menunjukkan bahwa efektifitas reagen pada proses desulfurisasi menurun dengan urutan $\text{NaOH} > \text{LiOH} > \text{KOH}$. Dengan rasio molar logam/sulfur 0.50, hasil desulfurisasinya masing – masing adalah 88% (NaOH), 61% (LiOH), 53% (KOH). (George, Zacheria M ; Schneider, Linda G, 1982)

Konsentrasi NaOH juga dapat mempengaruhi kemampuan dalam menghilangkan sulfur pada coke. Hal tersebut seperti telah dijelaskan bahwa Na dan H sama-sama merupakan pengikat sulfur dari kokas untuk dilepas menjadi gas. Sehingga, penentuan konsentrasi NaOH sangatlah penting untuk menentukan jumlah NaOH yang dibutuhkan pada proses desulfurisasi.

Ukuran Butir. Efisiensi dari proses desulfurisasi kimia tergantung pada ukuran besar butir. Dengan penurunan ukuran butir, desulfurisasi dan demineralisasi meningkat. (Baruah, B.P dkk, 2007)

2.5 Kajian Mengenai Penelitian Desulfurisasi *Petroleum coke*

Berdasarkan penelitian dari Arif Setiawan pada tahun 2016 yang melakukan penelitian pengaruh ukuran butir *calcined petroleum coke* (CPC) terhadap proses desulfurisasi. Berdasarkan penelitian yang dilakukannya, pertama, semakin kecil ukuran butir *calcined petroleum coke* yang digunakan dalam proses desulfurisasi, Desulfurisasi pada *calcined petroleum coke* semakin meningkat. Ukuran butir yang efektif pada proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* terdapat pada ukuran butir 100 mesh dengan presentase penurunan kadar sulfur sebesar 63,24 %. Kedua, semakin kecil ukuran butir *calcined petroleum coke* yang digunakan dalam proses desulfurisasi, kadar karbon pada *calcined petroleum coke* semakin besar. Kadar karbon paling besar terdapat pada *calcined petroleum coke* dengan perlakuan ukuran butir 100 mesh yaitu 97,8 % C. Ketiga, ukuran butir 100 mesh pada proses desulfurisasi ini sudah cukup untuk



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

memutus ikatan kimia sulfur organik pada *calcined petroleum coke*.

Pada tahun 2015, M.Asnawi melakukan penelitian desulfurisasi petroleum coke menggunakan reactor kecil. Dari penelitian tersebut di dapatkan bahwa semakin meningkatnya temperature kerja yang di gunakan dalam proses desulfurisasi, kadar sulfur pada *petroleum coke* semakin kecil. Kadar sulfur paling kecil terdapat pada *petroleum coke* dengan perlakuan temperatur 1300°C yaitu 0,325% S. dan juga Semakin meningkatnya temperatur kerja yang digunakan dalam proses desulfurisasi, kadar karbon pada *petroleum coke* semakin besar. Kadar karbon paling besar terdapat pada *petroleum coke* dengan perlakuan temperatur 1300°C yaitu 94% C. Pada Temperatur kerja yang digunakan pada proses desulfurisasi tersebut belum cukup untuk memutus ikatan kimia sulfur organik pada *petroleum coke*.

Pada tahun 2015, Wira melakukan penelitian tentang disulfurisasi petroleum coke dengan variable holding time pada temperature 1300 C didapatkan Semakin lama waktu holding pada proses desulfurisasi penurunan kadar sulfur pada sampel semakin banyak. Waktu pembakaran efektif pada proses desulfurisasi petroleum coke terdapat pada waktu holding 6 jam dan Semakin lama waktu holding yang diberikan, maka ikatan sulfur pada petroleum coke semakin banyak terurai dan berikatan dengan senyawa alkali NaOH.

Pada tahun 2004, Hasan Al Haj dkk melakukan penelitian tentang efek meningkatnya waktu tahan pada proses desulfurisasi termal pada Syrian petroleum coke di dapatkan bahwa desulfurisasi efektif pada *petroleum coke* dapat dicapai dengan cara perlakuan termal dengan suhu 1700 K dengan meningkatkan waktu tahan untuk 180 menit, sekaligus dalam waktu yang sama menghindari efek buruk dari perlakuan panas pada temperature yang lebih tinggi untuk keefektifan proses desulfurisasi.

Pada tahun 2007, Les Charles E dkk melakukan penelitian tentang kalsinasi dan desulfurisasi anoda pada industry alumunium di dapatkan bahwa salah satu konsekuensi paling

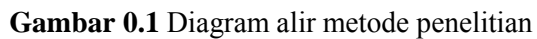


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

merusak dari desulfurisasi selama kalsinasi adalah peningkatan terjadinya anoda baking. Peristiwa tersebut diyakini penyebab gangguan pada ikatan karbon- belerang selama kalsinasi dan penyebab tidak stabilnya struktur. Untuk meminimalkan efek negatif dari desulfurisasi, coke calciners harus menghindari tingkat kalsinasi kokas yang tinggi. Tingkat kalsinasi biasanya ditetapkan oleh spesifikasi *real density*, *specific electrical resistivity* and *Lc*. Selain itu calciners harus memahami perilaku kokas yang akan didesulfurisasi untuk menghindari "over-kalsinasi".

Pada tahun 1996, M Kumar dkk melakukan desulfurisasi coking coke dengan NaOH *leaching*, dari penelitian tersebut didapatkan bahwa *Carbonization* dari coking coal pada temperatur 1300 C dapat mengurangi kandungan sulfur lebih dari 50%. Kandungan total sulfur dari coking coal dan coke semakin jauh berkurang dengan meningkatnya temperatur dan lama waktu *leaching* dan Kokas lebih resistan terhadap pengurangan kadar sulfur dibandingkan dengan batubara.

3.1 Diagram Alir Penelitian





BAB III METODOLOGI

3.2 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

1. *Calcined Petroleum coke*

Petroleum coke yang digunakan dalam penelitian ini adalah *petroleum coke* yang sudah terkalsinasi berasal dari Dumai, Riau dengan kandungan sulfur sebesar 0.3565%. Adapun ukuran butir CPC yang digunakan adalah 180 mesh.



Gambar 0.2 *Calcined petroleum coke*

2. Natrium Hidroksida (NaOH)

Larutan Natrium Hidroksida yang digunakan adalah NaOH dengan variasi 2.5 M; 3 M; 3.5 M

3. Dmin Water

Digunakan dalam proses pencucian *Calcined petroleum coke* setelah proses perendaman dalam larutan NaOH.

3.3 Peralatan Penelitian

Adapun peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. *Reaktor Rotary Autoclave*

Peralatan utama dalam penelitian ini, dimana pemanasan dengan temperatur tinggi dilakukan.



Gambar 0.3 *Rotary autoclave*

2. Termokopel

Digunakan untuk mengukur temperatur kerja di dalam reaktor.



Gambar 0.4 *Thermocopel*

3. Sarung tangan

Digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 pada penelitian sehingga terhindar dari panas tungku dan bahan kimia berbahaya.

4. Helm safety



BAB III METODOLOGI

Digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 untuk melindungi kepala dan wajah.

5. Baju safety

Baju safety digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 saat dilakukan proses desulfurisasi.

6. Kacamata Safety

Kacamata Safety digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 untuk melindungi mata.

7. XRF

Mesin uji yang digunakan untuk mendeteksi jumlah kadar karbon dan sulfur maupun elemen lain pada sampel.

8. Mesin FTIR

Mesin uji yang digunakan untuk pengujian ikatan kimia dan gugus fungsi dalam *petroleum coke* saat pengujian *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR).

9. Wadah plastik

Sebagai wadah dari larutan NaOH yang digunakan.

10. Blower

Alat yang menghembuskan udara untuk menaikkan tekanan pada *burner reactor*

3.4 Pelaksanaan Penelitian

3.4.1 Preparasi sampel

Calcined Petroleum coke di crushing dan di mesh dengan ukuran 180 mesh lalu diuji XRF dan FTIR untuk mengetahui kandungan unsur awal seperti kandungan Sulfur, Karbon, Volatile Matter, Moisture, Ash, dan mengetahui ikatan kimia dan gugus fungsi pada *calcined petroleum coke*.

3.4.2 Perendaman NaOH

Calcined Petroleum coke dari proses pemanasan direndam pada larutan NaOH. Adapun variasi molaritas NaOH



adalah 2.5 M; 3 M; 3.5 M. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan sulfur organik pada *calcined petroleum coke*. Adanya reaksi antara *calcined petroleum coke* dan NaOH mengakibatkan putusnya rantai ikatan antara unsur C dengan S.

3.4.3 Proses Pemanasan

Calcined Petroleum coke dipanaskan pada temperatur 800°C selama 6 jam yang bertujuan untuk menghilangkan sulfur anorganik dan organik. Proses pemanasan dilakukan pada reaktor *rotary autoclave*.

3.4.4 Pencucian

Setelah proses pemanasan, dilakukan proses pencucian. Bertujuan untuk menghilangkan sisa – sisa sulfur pada proses pemanasan.

3.4.5 Pengeringan

Proses pengeringan ini bertujuan agar *calcined petroleum coke* yang telah terdesulfurisasi siap digunakan. Pengeringan dilakukan pada oven selama 3 jam pada temperatur 250°C.

3.4.6 Karakterisasi

Pengujian karakterisasi yang dilakukan terhadap *calcined petroleum coke* adalah sebagai berikut :

1. XRF
XRF merupakan pengujian yang bertujuan untuk mengetahui jumlah unsur terutama unsur sulfur dan karbon yang terdapat pada sampel.
2. Uji *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR)
Fourier Transform Infrared memiliki tujuan untuk mengetahui ikatan kimia dan gugus fungsi yang terkandung pada sampel (dalam hal ini petcoke) sebelum dan sesudah proses desulfurisasi dilakukan. Prinsip kerja



BAB III METODOLOGI

FTIR adalah mengukur transmitan atau absorban suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang.

BAB IV

ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakteristik *Calcined Petroleum Coke*

CPC atau *calcined petroleum coke* yang digunakan pada penelitian ini berasal dari Dumai, Riau.



Gambar 4.1 *Calcined petroleum coke* (CPC) dari Dumai, Riau

Berdasarkan pengamatan secara visual, CPC yang digunakan adalah CPC serbuk yang masih belum homogen ukurannya. Sehingga dalam hal ini dilakukan penumbukan dengan mortar baja hingga mencapai ukuran yang diharapkan. Setelah menjadi serbuk yang belum homogen, dilakukan *meshing* sebesar 180 mesh dengan alat mesh, sehingga dihasilkan *petroleum coke* dasar yang memiliki ukuran serbuk 180 mesh (dianggap homogen). Hal ini bertujuan untuk membuat ukuran pada *calcined petroleum coke* agar homogen yang dapat mewakili keseluruhan dari *calcined petroleum coke* yang tersedia. Adapun standar preparasi sampel yang digunakan pada teknik sampling dan preparasi sampel ini adalah ASTM E 877-03.

Secara visual, *calcined petroleum coke* memiliki karakteristik hitam yang menunjukkan kadar karbon sebagai unsur dominan. Tidak hanya karbon, terdapat unsur-unsur lainnya pada *calcined petroleum coke*. Unsur utama yang menjadi fokus masalah pada penelitian ini adalah sulfur, sehingga persentase sulfur diperhitungkan pada penelitian ini. Maka dari itu, perlu dilakukan pengujian-pengujian untuk memastikan persentase karbon dan sulfur tersebut. Oleh karena itu, dilakukan



BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

pengujian XRF guna mengetahui kadar sulfur dan karbon di dalam *calcined petroleum coke*. Sebelum dilakukan pengujian XRF, dilakukan sampling pada *calcined petroleum coke*. Setelah *meshing*, sampel di uji dengan pengujian XRF dan FTIR. Untuk mengetahui kandungan sulfur awal dan karbonnya untuk pengujian XRF dan ikatan kimia pada pengujian FTIR.

Instrumen XRF yang digunakan adalah model Delta Premium 511407. Hal ini dilakukan agar menjadi pembandingan *calcined petroleum coke* tanpa perlakuan dan *calcined petroleum coke* dengan perlakuan. Berikut adalah data persentase Sulfur hasil uji XRF pada *calcined petroleum coke* tanpa perlakuan.

Tabel 4.1 Data persentase sulfur pada CPC no treatment

Pengujian XRF ke-	%C	%S
1	98.03	0.3552
2	97.85	0.3578
Rata-rata	97.94	0.3565

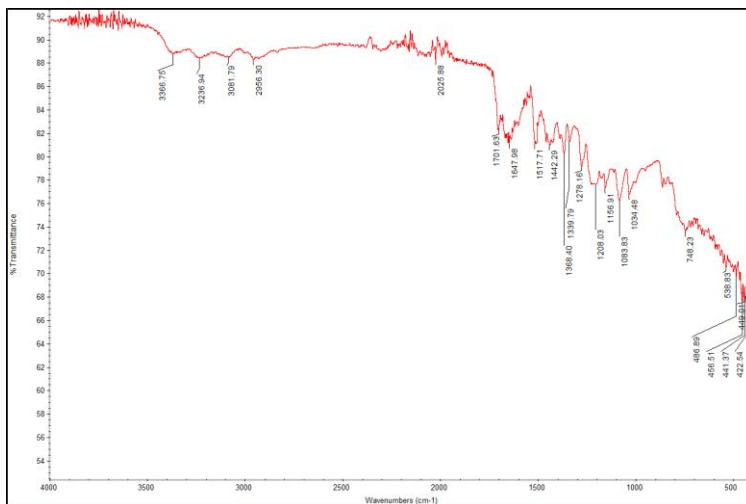
Berdasarkan pengujian yang dilakukan, pada pengujian XRF pertama, didapatkan nilai %C sebesar 98.03% dan %S adalah 0.3552%. Tidak berbeda jauh dengan data pertama, didapatkan nilai pada pengujian XRF ke-2, %C sebesar 97.85% dan %S adalah 0.3578%. Adapun pada *calcined petroleum coke* no treatment, rata-rata %C adalah 97.94% dan %S adalah 0.3565%. *Calcined petroleum coke* didominasi oleh senyawa—senyawa hidrokarbon. Selain itu biasanya terdiri dari senyawa aromatic atau alifatik. Dalam hal ini, penting untuk menganalisis gugus fungsi dan ikatan kimia yang terdapat pada *calcined petroleum coke*. Oleh karena untuk mengetahui ikatan kimia dan gugus fungsi pada petcoke, dilakukan pengujian FTIR.

Pengujian FTIR dilakukan untuk membandingkan bahan dasar *calcined petroleum coke* yang sama dengan hasil yang didapatkan dengan pengujian XRF. Tujuan pengujian FTIR adalah untuk mengetahui ikatan dan gugus kimia *petroleum coke*.



BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

Gambar hasil pengujian FTIR adalah berupa peak atau puncak yang hasilnya kemudian dicocokkan pada tabel *IR Spectroscopy* yang terdapat pada *A Handbook of Spectroscopic Data..* Gambar 4.2 menunjukkan hasil puncak pada material *petroleum coke* dasar.



Gambar 4.2 Hasil pengujian FT-IR pada *Calcined petroleum coke* bahan dasar

Hasil pengujian FTIR pada *calcined petroleum coke* bahan dasar menunjukkan banyak puncak yang tajam. Adapun puncak tersebut kemudian dianalisis untuk diketahui jenis ikatan yang dihasilkan. Tetapi sebelum melakukan pengujian FTIR, penting adanya untuk mengidentifikasi struktur kimia yang terdapat pada sampel apa saja, dan diperkuat dengan adanya data pada pengujian FTIR. Wave number dan transmittance disesuaikan dan dibuat ke dalam bentuk tabel untuk menganalisisnya secara lebih mudah.

Pada *calcined petroleum coke*, senyawa yang paling banyak ditemukan adalah *thiophene*. Struktur kimia dari



BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

thiophene dapat dilihat pada Gambar 4.3. Pada Gambar 4.3 grafik tersebut menunjukan banyak daerah serapan seperti pada tabel 4.2 yang kemudian dicocokkan dengan range titik getaran berikut:

1. O – H str ($3400 - 3230 \text{ cm}^{-1}$)
2. R – OH str ($3200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$)
3. C=C alkena ($1680-1600 \text{ cm}^{-1}$)
4. $-\text{CH}_3$ (bend) Alkana (1450 cm^{-1} dan 1375 cm^{-1})
5. $\text{C}_4\text{H}_2 - \text{S}$ (tiofena) ($1375-1340 \text{ cm}^{-1}$)
6. C-O Alcohols ($1300-1000 \text{ cm}^{-1}$)
7. 2- alkyl thiophenes ($770-735 \text{ cm}^{-1}$)

Berdasarkan range tersebut, berikut adalah tabel daerah serapan dan ikatan kimia untuk puncak *calcined petroleum coke* bahan dasar.

Tabel 4.2 Daerah serapan dan ikatan kimia untuk puncak *calcined petroleum coke* bahan dasar

Peak from FTIR (cm^{-1})	Bond type	Name	Transmittance (%)
3366.75	O-H str	Hidroksil	88.75
3236.94			88.5
3081.79	R – OH str	Hidroksil	88.5
2956.30			88.5
2025.88			88.25
1701.63			82.5
1647.98			81
1517.71	C=C	Alkena	81.1
1442.29	$-\text{CH}_3$ (bend)	Alkana	81
1368.40	$\text{C}_4\text{H}_4 - \text{S}$	Aromatic (Tiofena)	80.4
1339.79			81.3
1278.16	C-O	Alcohols	79.2



BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

1208.03			77.7
1156.91			77.4
1083.83			76.3
1034.48			76.9
748.23	C_4H_4S-R- C_4H_4S-R	Aromatic (2-alkyl tiofena)	73.1

Pada puncak pertama, *calcined petroleum coke* memiliki daerah serapan sebanyak 3366.75 cm^{-1} dan 3236.94 cm^{-1} . Ikatan kimia pada daerah serapan tersebut adalah ikatan kimia O-H stretch dengan transmittance 88.75% dan 88.5%. Selain itu, terdapat pula ikatan kimia R-OH yang berada pada puncak 3081.79 cm^{-1} dengan transmittance 88.5%, 2956.30 cm^{-1} dengan transmittance 88.5%, 2025.88 cm^{-1} dengan transmittance 88.25%, dan 1701.63 cm^{-1} dengan transmittance 82.5%. untuk peak 1647.98 cm^{-1} dengan transmittance 81 % dan 1517.71 cm^{-1} , mengindikasikan gugus alkena dengan transmittance 81.1%. Pada daerah serapan 1442.29 cm^{-1} dengan transmittance 81% mengindikasikan adanya gugus alkana. Puncak 1368.40 cm^{-1} dengan transmittance 80.4% dan 1339.79 cm^{-1} mengindikasikan gugus aromatik (tiofena) dengan transmittance 81.3%. Selanjutnya, puncak 1278.16 cm^{-1} dengan transmittance 79.2%, 1208.03 cm^{-1} dengan transmittance 77.7%, 1156.91 cm^{-1} dengan transmittance 77.4%, 1083.83 cm^{-1} dengan transmittance 76.3%, 1034.48 cm^{-1} dengan transmittance 76.9% mengindikasikan gugus alcohol. Daerah serapan dengan *wavelength* 748.23 cm^{-1} pada *calcined petroleum coke* menunjukkan adanya intensitas daerah serapan ikatan kimia tiofena stretch dan 2- alkyl tiofena sebesar 73,1 % dengan gugus aromatik.

4.2 Pengaruh Molaritas NaOH Terhadap Kadar Sulfur Pada *Calcined petroleum coke*

4.2.1 Hasil Pengujian X-Ray Fluorescence (XRF)

Pengujian XRF merupakan pengujian yang bertujuan untuk mendapatkan data perubahan kadar sulfur pada proses



BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

desulfurisasi *calcined petroleum coke*. Pengujian ini dilakukan pada sample yang telah disiapkan, yaitu *calcined petroleum coke* no treatment, *calcined petroleum coke* perendaman NaOH 2,5M, *calcined petroleum coke* perendaman NaOH 3M, dan *calcined petroleum coke* perendaman NaOH 3,5M yang masing-masing dilakukan selama 2 jam. Setelah dilakukan perendaman selama 2 jam, dilakukan pemanasan selama 6 jam dengan variable tetap yaitu temperatur 800°C. Setelah itu dilakukan pencucian dengan demineral water atau akuades selama 5 kali pada masing-masing sampel tersebut. Kemudian sampel disaring dengan menggunakan kertas saring selama 3 jam dengan temperatur 250°C menggunakan microwave. Adapun pada pengujian XRF yang dilakukan, masing-masing sample diuji selama 2 kali, sehingga didapatkan data yang lebih valid. Kemudian data *calcined petroleum coke* no treatment dibandingkan dengan *calcined petroleum coke* yang mengalami perendaman NaOH. Adapun kadar sulfur pada *calcined petroleum coke* dasar rata-rata adalah 0.3565% dan kadar karbon rata-rata 97.94%. Setelah itu dilakukan pengujian setelah proses desulfurisasi dengan variasi NaOH 2.5M, 3M, dan 3.5M dengan temperatur konstan 800°C. Adapun hasil penngujian XRF pada *calcined petroleum coke* setelah proses desulfurisasi dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Hasil pengujian XRF untuk variable molaritas NaOH

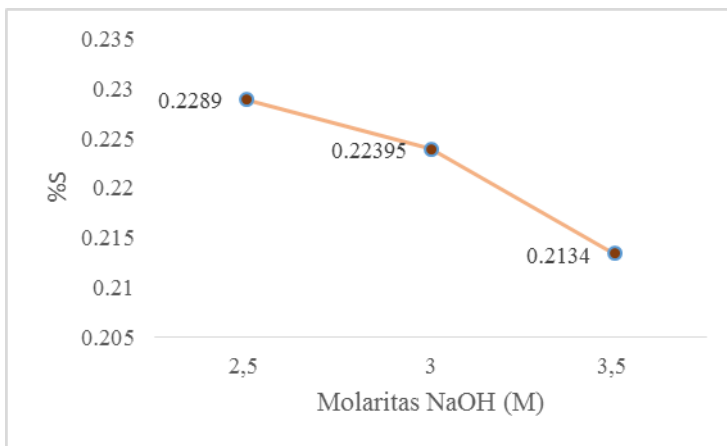
Variabel Molaritas NaOH	%C		%S	
	Pengujian ke-1 dan 2 (%)	Rata- rata (%)	Pengujian ke-1 dan 2 (%)	Rata- rata (%)
No treatment	98.03	97.9400	0.3552	0.3565
	97.85		0.3578	
2.5 M	97.72	97.8750	0.2384	0.2289
	98.03		0.2194	
3 M	97.99	98.2050	0.2250	0.22395
	98.42		0.2229	
3.5 M	98.18	98.2250	0.2115	0.2134



BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

	98.27		0.2153	
--	-------	--	--------	--

Berdasarkan Tabel 4.3, dapat diketahui bahwa pada proses desulfurisasi dengan perendaman NaOH 2,5M persentase karbon rata-rata adalah 97.875% dan persentase sulfur rata-rata yang didapatkan adalah 0.2289%, pada perendaman NaOH 3M persentase karbon rata-rata adalah 98.205% dan persentase sulfur rata-rata adalah 0.22395%, dan pada perendaman NaOH 3,5M persentase karbon rata-rata adalah 98.225% dan persentase sulfur rata-rata adalah 0.2134%. Berdasarkan hal tersebut, meningkatnya molaritas NaOH meningkatkan persentase kadar karbon tetapi berdampak pada menurunnya persentase sulfur pada *calcined petroleum coke*. Hal ini menunjukkan pula bahwa proses desulfurisasi belum mencapai target yang diinginkan, yaitu 0.1%S.



Gambar 4.3 Grafik hubungan antara molaritas NaOH dengan persentase sulfur pada *calcined petroleum coke*

Berdasarkan grafik pada Gambar 4.4, terlihat bahwa *calcined petroleum coke* dengan perendaman NaOH 3.5 M menghasilkan *calcined petroleum coke* dengan persentase sulfur



BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

paling rendah yaitu 0.2134%. Tidak linearnya grafik hubungan molaritas NaOH dengan %S pada CPC dikarenakan adanya banyak faktor. Faktor tersebut yaitu adanya *heatloss*, motor yang tidak secara ideal bergerak selama 6 jam dimana terkadang berhenti saat motor tidak berfungsi dengan baik selama 1-3 menit untuk memperbaikinya. Tetapi selama perbaikan, pemanasan tetap terjadi, hanya motor untuk memutar *rotary autoclave* tidak bergerak 1-3 menit selama perbaikan. Selain itu faktor *human error* juga menjadi alasan tidak idealnya sistem. Grafik akan linear apabila semua faktor menjadi ideal.

Penurunan %S pada CPC secara tajam pada 3.5M dikarenakan dengan semakin meningkatnya molaritas NaOH, maka semakin banyak Na (natrium) yang mengikat S (sulfur). Selain Na, adanya H pada NaOH juga sebagai pengikat Sulfur. Pengaruh Na dalam proses desulfurisasi juga membantu untuk mengikat sulfur yang ada disaat H_2S berikatan dalam fase gas. Na_2S akan berikatan dalam fase padatan yang terbentuk dari hasil endapan. Hidrogen pada NaOH dapat menyebar dan bereaksi dengan sulfur membentuk H_2S . Karena pori-pori kokas tertutup, H_2S sulit untuk berdifusi keluar. Besar kemungkinan senyawa sulfur dalam kokas mungkin hadir sebagai sulfida organik dari jenis R-S-R, dimana R bisa menjadi gugus aromatik atau gugus alifatik :



Berdasarkan gugus di atas memungkinkan bahwa NaOH yang dihasilkan secara in-situ bisa membantu dalam meningkatkan proses desulfurisasi.

Menurut George, dkk tahun 1982, Hal ini memungkinkan bahwa selama peresapan dan pengeringan, yang dianggap sebagai



BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

proses aktivasi dari reaksi ini, rantai C-S melemah dan senyawa sulfur reaktif dapat berdifusi menuju permukaan granula dan akan mudah bereaksi dengan hidrogen untuk membentuk H_2S . Besar kemungkinan senyawa sulfur dalam kokas mungkin hadir sebagai sulfida organik dari jenis R-S-R. Berdasarkan gugus tersebut memungkinkan bahwa NaOH yang dihasilkan secara in-situ bisa membantu dalam meningkatkan proses desulfurisasi

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Edwards, Les Charles dkk (2007), proses penghilangan sulfur pada temperatur 850 hingga mendekati $1300^{\circ}C$ terjadi sangat kecil untuk kokas yang tersusun dari gugus aromatik berlebih. Tetapi pada temperatur $1300^{\circ}C$, proses desulfurisasi meningkat drastis. Temperatur tersebut cukup untuk memutus ikatan sulfur bahkan mengurangi senyawa sulfur-hidrokarbon atau sulfur organik dalam hal ini tiofena. Temperatur $1300^{\circ}C$ sudah cukup efektif dalam memutus ikatan sulfur organik.

Menurut Abdul tahun 2015, adapun pengaruh penambahan NaOH pada proses sebelum kalsinasi yaitu melalui perendaman selama dua jam bertujuan untuk membuat Na^+ meresap ke dalam pori-pori *calcined petroleum coke* dan bereaksi mengikat sulfur. NaOH akan bereaksi mengikat sulfur pada temperature kamar. Senyawa alkali merupakan senyawa yang banyak digunakan dalam proses desulfurisasi untuk mengikat sulfur. Senyawa-senyawa alkali yang banyak digunakan adalah NaOH dan KOH. Pengaruh penambahan NaOH juga ditunjukkan oleh penelitian dari Liu, dkk tahun 2005 dimana ia membandingkan antara batubara yang tinggi sulfur tanpa perlakuan dengan batubara dengan perlakuan NaOH 10 wt %. Adapun metode yang digunakan menggunakan hidropirolisis terhadap batubara tersebut. Adapun batubara pertama menggunakan pirolisis dan hidropirolisis di dalam *fixed-bed reactor* pada temperatur $600^{\circ}C$ tanpa penambahan NaOH. Data penurunan sulfur yang didapatkan pada sampel sekitar 40-50% menggunakan metode pertama yaitu pirolisis dan hidropirolisis dan kandungan sulfur tersebut berkurang tidak banyak. Sebagai



BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

perbandingan dengan batubara dasar, dibandingkan batubara dengan penambahan 10 wt % NaOH (natrium hidroksida atau sodium hidroksida) ke dalam batubara dasar dan kemudian dicuci dengan air panas. Hasilnya persentase penurunan sulfur pada batubara terlihat sangat drastis, yaitu 70-80%. Hal ini menunjukkan hampir dua kali lipat penurunan sulfur dibandingkan dengan menggunakan metode pirolisis dan hidropirolisis saja. Selain itu analisis dilanjutkan dengan menggunakan TGA (*thermogravimetric analyzer*) dimana hasil menunjukkan bahwa batubara yang ditambahkan dengan komponen alkali (dalam hal ini NaOH) dan dengan pencucian air hasilnya lebih reaktif dan dapat dibakar dengan mudah dibandingkan batubara yang tanpa penambahan NaOH. Hal tersebut juga berarti bahwa semakin tinggi molaritas NaOH yang digunakan, maka semakin reaktif dalam mengikat sulfur sehingga meningkatkan derajat desulfurisasi pada proses desulfurisasi. Hal tersebut telah sesuai dengan hasil yang didapat pada penelitian dimana semakin meningkatnya molaritas NaOH, maka semakin rendah kadar sulfur pada *calcined petroleum coke*, yang didapat yaitu pada variable molaritas pertama NaOH 2,5 M (variable 1), kadar S wt% yang didapat adalah 0,2289%. Variabel molaritas NaOH kedua adalah 3M (variable 2), kadar S wt% yang didapat adalah 0,22395%. Pada variable molaritas NaOH ketiga, yaitu 3,5M (variable 3) kadar S wt% yang didapat adalah 0,2134%. Sehingga dapat disimpulkan bahwa semakin meningkatnya kadar NaOH yang ditambahkan pada proses desulfurisasi, maka semakin menurun %S yang didapatkan.

Menurut Wang dkk tahun 2014, Dengan naiknya temperatur, penambahan alkali, waktu reaksi, laju pada proses desulfurisasi *petroleum coke* menjadi naik. Bahkan dengan perbandingan alkali coke ratio 2, waktu reaksi 500°C, waktu reaksi selama 2 jam, desulfurisasi pada perbandingan petroleum coke mencapai hingga 98,1%. Laju desulfurisasi pada petroleum coke meningkat dengan menambahkan waktu reaksi sampai batas



BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

tertentu dan mempertahankan tingkat yang sama pada *lowing alkali-coke ratio*.

Berdasarkan penelitian Husein dkk tahun 1976, kebanyakan sulfur pada petroleum coke keberadaannya sebagai ikatan sulfur organik pada karbon matriks di kokas. Menurut El-kaddah dan Ezz, 1973. beberapa sulfur dapat pula hadir sebagai sulfat dan *pyritic* sulfur. Menurut Reis tahun 1975, tidak secara umum merupakan sulfur yang ada pada kokas, yaitu tidak lebih dari 0,02% pada total sulfur di kokas. Menurut Meyers tahun 1977, senyawa organik sulfur diidentifikasi oleh Departemen Pertambangan pada empat crude oils termasuk thiols (*alkyl*, *cyclic*, dan aromatik), sulfida (*alkyl*, *cyclic*, dan alkilsikloalkil), disulfide (*alkil*, *cyclic*, dan aromatik, dan thiophene. Menurut Sabott tahun 1952, thiophene adalah senyawa yang paling umum pada fraksi berat *crude oil* dan karenanya hadir di kokas. Pada temperatur kamar, sulfur yang diikat oleh senyawa alkali NaOH pada temperatur kamar hanya sulfur gugus aromatik. Pada temperatur tinggi, NaOH dapat bereaksi dengan sulfur organik.

Penelitian Ibrahim tahun 2014 menunjukkan adanya penurunan kadar sulfur juga ditunjukkan dengan meningkatnya temperatur. Pada penelitian *coke fines* dan beberapa jenis petroleum coke dari Syria, meningkatnya temperatur juga menunjukkan meningkatnya derajat desulfurisasi dimana didapatkan %S wt akhir adalah 0,9% dimana sulfur awal adalah sebesar 8%. Ukuran butir *calcined petroleum coke* juga berpengaruh terhadap proses desulfurisasi. Semakin kecil ukuran butir, maka luas permukaan kontak untuk bereaksi dengan NaOH semakin besar. Hal ini meningkatkan laju reaksi pula. Hal ini masih kurang optimum, dikarenakan saat *calcined petroleum coke* dipanaskan pada temperatur tinggi, *calcined petroleum coke* direndam dalam larutan NaOH, sehingga memungkinkan unsur logam alkali dalam NaOH yang seharusnya mengikat sulfur pada *calcined petroleum coke* menjadi ikut menguap. Sehingga proses pengikatan sulfur dengan NaOH menjadi kurang maksimal. Berdasarkan hasil yang di peroleh Arif tahun 2016, dapat di



BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

simpulkan bahwa ukuran butir yang efektif dalam proses desulfurisasi adalah ukuran butir 100 mesh (variable 3). Hasil ini di dukung dengan penurunan kadar sulfur yang paling tinggi dari variabel-variabel lainnya. Sehingga dapat di simpulkan hubungan yang terjadi yaitu semakin kecil ukuran butir pada desulfurisasi *calcined petroleum coke* menyebabkan penurunan kadar sulfur pada *calcined petroleum coke*.

Selain ukuran butir, holding time juga berpengaruh terhadap derajat desulfurisasi *calcined petroleum coke*. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Wira tahu 2015, semakin lama waktu holding yang diberikan, maka derajat desulfurisasi pada *calcined petroleum coke* semakin meningkat. Hal tersebut karena ikatan sulfur pada *calcined petroleum coke* semakin banyak yang terurai. Dengan terurainya sulfur menyebabkan semakin mudahnya ikatan dengan senyawa alkali NaOH. Penambahan waktu holding time pada proses desulfurisasi meningkatkan daya serap sulfur selama proses terjadi. Waktu pembakaran yang efektif dilakukan adalah holding selama 6 jam.

Berdasarkan data pengujian yang didapatkan melalui pengujian XRF, dengan demikian nilai hasil pengujian XRF yang diplot menjadi grafik, akan menunjukkan tren penurunan kadar sulfur pada *calcined petroleum coke*. Selain itu, dari hasil pengujian XRF juga bisa didapatkan persentase pengurangan kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke*. Perhitungan persentase pengurangan kadar sulfur dapat dihitung dengan :

$$\% = \frac{\text{sulfur awal} - \text{sulfur akhir}}{\text{sulfur awal}} \times 100\% \quad (4.6)$$

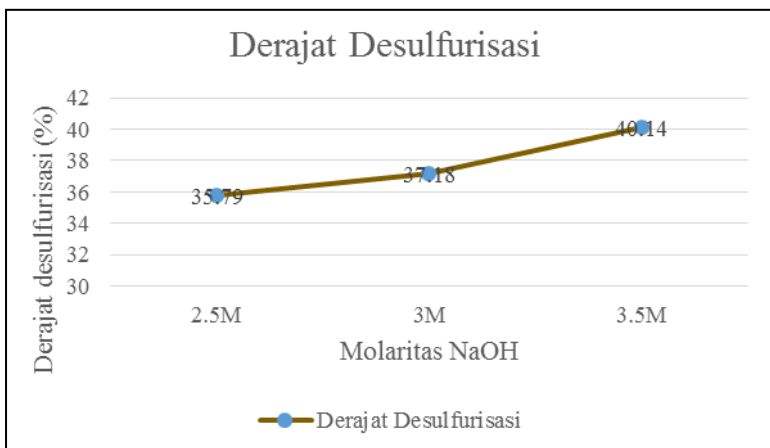
Dengan menggunakan rumus diatas, didapatkan persentase pengurangan kadar sulfur untuk setiap variasi molaritas NaOH yang digunakan, seperti pada Tabel 4.4.



BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

Tabel 4.4 Persentase penurunan kadar sulfur

Variabel Molaritas NaOH	%S rata-rata	% Derajat Desulfurisasi
2,5 M	0.2289	35.79
3 M	0.22395	37.18
3,5M	0.2134	40.14



Gambar 4.4 Grafik derajat desulfurisasi

Berdasarkan tabel 4.4, diperoleh persentase penurunan kadar sulfur pada *calcined petroleum coke*. Berdasarkan tabel tersebut diketahui terjadi penurunan pada kadar sulfur di dalam *calcined petroleum coke* yang terdesulfurisasi dengan variasi molaritas NaOH. Hal tersebut telah sesuai dengan hasil yang didapat pada penelitian dimana semakin meningkatnya molaritas NaOH, maka semakin tinggi derajat desulfurisasi pada *calcined petroleum coke*, yang didapat yaitu pada variabel molaritas NaOH 2,5 M (variabel 1), derajat desulfurisasi yang didapat adalah 35,79% dengan %S rata-rata 0,2289%. Variabel molaritas NaOH



BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

kedua adalah 3M (variable 2), didapatkan derajat desulfurisasi sebesar 37,18% dengan %S 0,22395%. Pada variable molaritas NaOH ketiga, yaitu 3,5M (variable 3) didapatkan derajat desulfurisasi 40,14% dengan %S 0,2134%. Dari data dapat terlihat bahwa derajat desulfurisasi paling rendah adalah variable molaritas NaOH pertama, yaitu dengan kadar S rata-rata 0,2289% dan derajat desulfurisasi 35,49% terhadap kandungan sulfur pada sampel awal. Adapun derajat desulfurisasi paling tinggi didapatkan pada variable molaritas NaOH 3,5M dengan kadar S rata-rata 0,2134% dan derajat desulfurisasi 40,14% terhadap kandungan sulfur pada sampel awal.

Setelah proses desulfurisasi pada *rotary autoclave*, akan terjadi penurunan massa pada *calcined petroleum coke*. Penurunan massa yang terjadi di dalam *rotary autoclave* dapat terjadi dikarenakan terbakarnya *calcined petroleum coke*, terbuang saat penyaringan, maupun *human error*. Penurunan persen massa *calcined petroleum coke* dianalisis menggunakan analisis *yield* pada *calcined petroleum coke*. *Yield* terfokus pada persentase berat akhir terhadap berat awal *calcined petroleum coke*. Persentase *yield* dituliskan berdasarkan rumus di bawah ini:

$$yield = \frac{\text{massa akhir}}{\text{massa awal}} \times 100\% \quad (4.7)$$

Dengan menggunakan rumus diatas, persentase *yield* dapat dilihat pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Analisa Persentase *Yield*

Variabel Molaritas NaOH	Massa awal (g)	Massa akhir (g)	Yield (%)
2.5 M	30	26	86.6
3 M	30	23	76.6
3.5M	30	24	80
Rata – rata			81.07



BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

Adapun tabel 4.5 menunjukan presentase *yield* setelah proses desulfurisasi *calcined petroleum coke*. Berdasarkan tabel 4.5, adapun variabel molaritas NaOH pertama yaitu 2.5M didapatkan hasil *yield* yaitu 86.6%. Pada variabel molaritas NaOH kedua yaitu 3 M didapatkan hasil *yield* yaitu 76.6%. Pada variabel molaritas NaOH pertama yaitu 3.5M didapatkan hasil *yield* yaitu 80%. Berdasarkan data tersebut, persentase *yield* paling efektif adalah pada variabel molaritas NaOH 2.5 M dengan *yield* sebesar 86.6%. Sedangkan persentase *yield* paling rendah adalah pada molaritas NaOH sebesar 3 M dengan *yield* sebesar 76.6%.

Data persentase *yield* dipengaruhi oleh banyak faktor, yaitu kesalahan yang dilakukan saat proses pembakaran yang memungkinkan terjadi kebocoran, pada saat proses penyaringan dengan menggunakan kertas saring sehingga banyak *calcined petroleum coke* yang tertinggal pada kertas saring. Adapun persentase *yield* ini dapat digunakan sebagai patokan pada efektifitas *rotary autoclave*. Berdasarkan ketiga data persentase *yield* tersebut, didapatkan persentase *yield* rata-rata adalah 81.07%. Data tersebut dapat pula digunakan untuk menentukan efektifitas *rotary autoclave*.

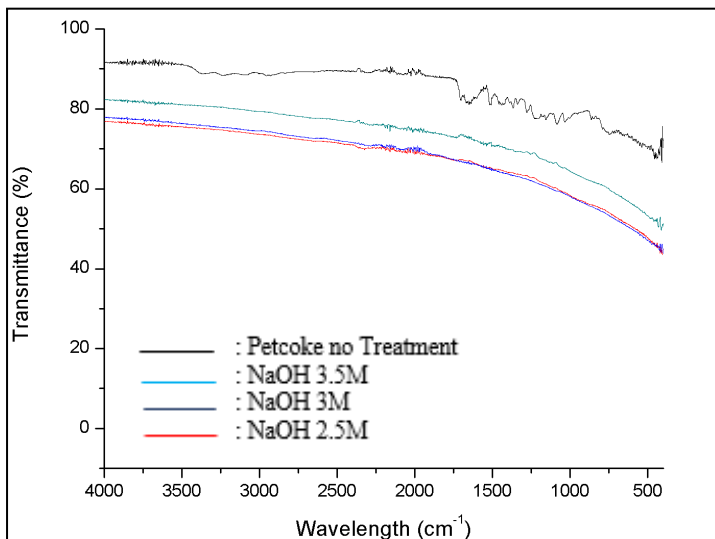
4.2.2 Hasil Pengujian *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR)

Pengujian FTIR dilakukan untuk mengetahui struktur kimia dan gugus fungsi pada *calcined petroleum coke*. Hal ini untuk mengetahui apakah gugus maupun ikatan kimia yang terdapat pada hasil pengujian telah sesuai atau tidak. Sehingga dilakukan identifikasi dan analisis pada puncak daerah serapan yang mengindikasikan adanya struktur kimia yang sama selama proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* yang diperoleh melalui proses pemanasan pada temperatur 800°C dan variabel molaritas NaOH 2.5M , 3M, dan 3.5M yang telah berhasil menurunkan %S pada *calcined petroleum coke*. Identifikasi dilakukan berdasarkan puncak daerah serapan yang ditunjukkan



BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

pada grafik, kemudian dicocokkan berdasarkan *IR Spectroscopy table*. Gugus-gugus yang dimiliki oleh *calcined petroleum coke* antara lain gugus aromatik dan thiophene. Adapun pencocokkan tabel *IR Spectroscopy table* dilakukan terhadap hasil puncak daerah serapan pada hasil FTIR variabel molaritas NaOH. Hasil pengujian FT-IR pada *calcined petroleum coke* yang diberikan perlakuan variabel molaritas NaOH, yaitu 2.5M, 3M, dan 3.5M dapat dilihat pada Gambar 4.5. Berdasarkan puncak serapan pada hasil FTIR untuk *calcined petroleum coke* perlakuan, didapatkan nilai puncak peak yang tidak terlalu berbeda jauh. Secara langsung dapat diketahui hal tersebut mengindikasikan bahwa struktur kimia pada ketiga sampel perlakuan variabel molaritas NaOH tidak jauh berbeda. Sehingga dari puncak serapan tersebut terlihat bahwa ikatan kimia pada ketiga variabel tersebut sama.



Gambar 4.5 Hasil pengujian FT-IR CPC pada variabel molaritas NaOH, yaitu 2.5M, 3M, dan 3.5M



BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

Hal tersebut dikarenakan puncak – puncak yang dimiliki oleh *calcined petroleum coke* berada pada daerah serapan yang masih termasuk dalam range ikatan kimia yang sama.

Tabel 4.6 Analisis daerah serapan dan ikatan kimia untuk masing-masing variabel molaritas NaOH *calcined petroleum coke*

Molaritas NaOH (M)	Daerah Serapan (cm^{-1})	Frequency	Ikatan Kimia	Gugus Fungsi	Transmittance (%)
2.5	2051.01	(3200 - 1700)	R – OH	Hidroksil	69
3	2011.97	(3200 - 1700)	R – OH	Hidroksil	69.5
3.5	2160.95	(3200 - 1700)	R – OH	Hidroksil	74.5

Berdasarkan tabel di atas, dapat diketahui hasil pengujian FTIR yaitu berupa daerah serapan untuk masing-masing variabel molaritas NaOH. Pada variabel molaritas NaOH pertama, yaitu *calcined petroleum coke* dengan perendaman NaOH 2,5M didapatkan hasil berupa daerah serapan yaitu 2051.01 cm^{-1} dengan nilai intensitasnya yaitu 69%. Hal tersebut mengindikasikan adanya ikatan kimia R-OH dengan gugus fungsi hidroksil dengan *range* frekuensi pada gugus fungsi hidroksil adalah $3200\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$.

Pada variabel molaritas NaOH kedua, yaitu *calcined petroleum coke* dengan perendaman NaOH 3M didapatkan hasil berupa daerah serapan yaitu 2011.97 cm^{-1} dengan nilai intensitasnya yaitu 69.5%. Hal tersebut mengindikasikan adanya ikatan kimia R-OH dengan gugus fungsi hidroksil dengan *range* frekuensi pada gugus fungsi hidroksil adalah $3200\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$.

Pada variabel molaritas NaOH pertama, yaitu *calcined petroleum coke* dengan perendaman NaOH 3.5M didapatkan hasil berupa daerah serapan yaitu 2060.95 cm^{-1} dengan nilai intensitasnya yaitu 74.5%. Hal tersebut mengindikasikan adanya



BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

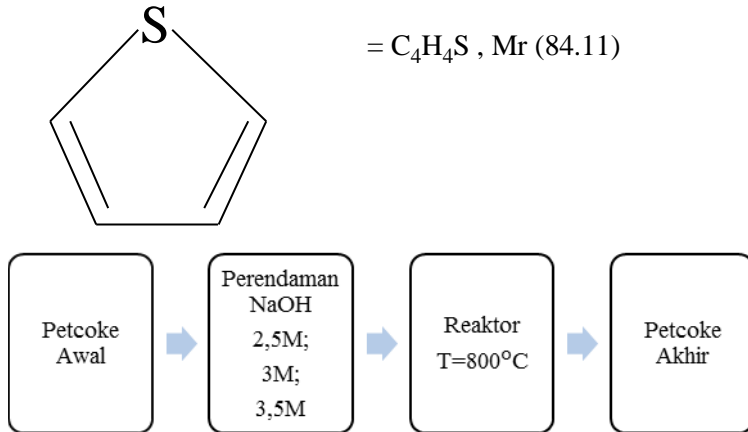
ikatan kimia R-OH dengan gugus fungsi hidroksil dengan *range* frekuensi pada gugus fungsi hidroksil adalah $3200-1700\text{ cm}^{-1}$.

Berdasarkan data hasil pengujian FTIR, telah terlihat pada ketiga perlakuan variabel molaritas NaOH pada *calcined petroleum coke* bahwa sudah tidak ditemukan adanya sulfur organik pada *calcined petroleum coke* termasuk gugus ikatan kimia tiofena (C-S). Proses desulfurisasi termal dengan variasi molaritas NaOH 2.5M, 3M, dan 3.5 M pada temperatur 800°C sudah cukup untuk memutus atau menghilangkan sulfur organik tersebut. Hal itu bisa di tunjukan pada tabel analisis daerah serapan dan ikatan kimia untuk variabel molaritas NaOH pada *calcined petroleum coke* sudah tidak di temukanya puncak daerah serapan yang merupakan indikasi adanya sulfur organik pada ketiga sampel tersebut.

LAMPIRAN

LAMPIRAN 1. Neraca Massa

Asumsi Petroleum Coke :



Hasil Pengujian XRF untuk variabel molaritas NaOH

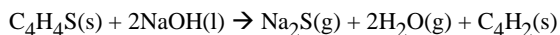
Variabel Molaritas NaOH	%C		%S	
	Pengujian ke-1 dan 2	Rata- rata	Pengujian ke-1 dan 2	Rata- rata
No treatment	98.03	97.94	0.3552	0.3565
	97.85		0.3578	
2,5 M	97.72	97.875	0.2384	0.2289
	98.03		0.2194	
3 M	97.99	98.205	0.225	0.22395
	98.42		0.2229	
3,5 M	98.18	98.225	0.2115	0.2134
	98.27		0.2153	

CPC (calcined petroleum coke)

Massa petcoke = 30 g

$$\begin{aligned}\text{Massa C}_4\text{H}_4\text{S} &= \frac{\text{Mr C}_4\text{H}_4\text{S}}{\text{Ar S}} \times \%S \times \text{Petcoke mass} \\ &= \frac{84.11}{32.07} \times 0.3\% \times 30 \text{ gr} \\ &= 0.236 \text{ gr}\end{aligned}$$

$$\text{Mol C}_4\text{H}_4\text{S} = \frac{0.236}{84.11} = 0.0033 \text{ mol}$$



Mula2	: 0.0033	0.0067	-	-	-
Reaksi	: 0.0033	0.0067	0.0033	0.0067	0.0033
Sisa	: 0	0		0.0033	0.0067
	0.0033				

Variabel Molaritas NaOH

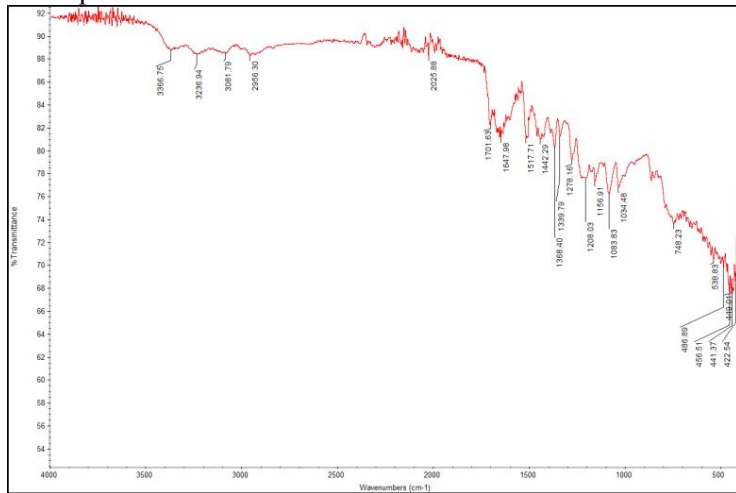
Mr NaOH = 40

Molaritas NaOH	Massa (gr)	mol	Volume (mL)
2.5M	0.268	0.0067	2.68
3M	0.268	0.0067	2.2333
3.5M	0.268	0.0067	1.9143

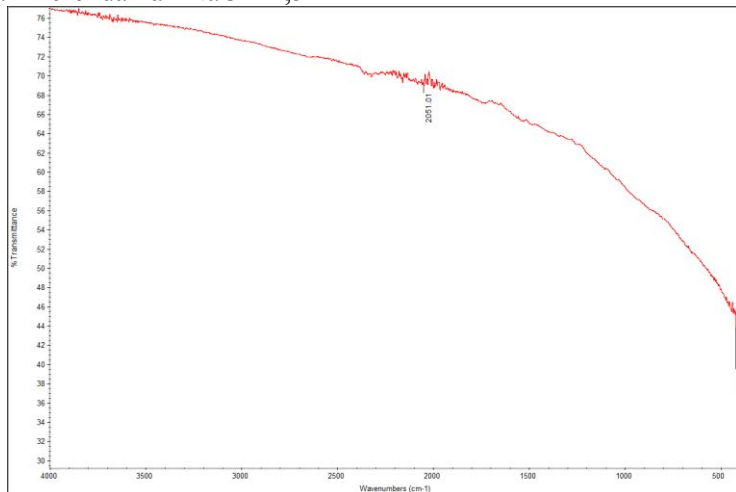
1. Setiap 30 gram petcoke, membutuhkan 2.68 mL NaOH 2,5M
2. Setiap 30 gram petcoke, membutuhkan 2.2333 mL NaOH 3M
3. Setiap 30 gram petcoke, membutuhkan 1.9143 mL NaOH 3,5M

LAMPIRAN 2. Hasil Uji FT - IR Calcined Petroleum Coke

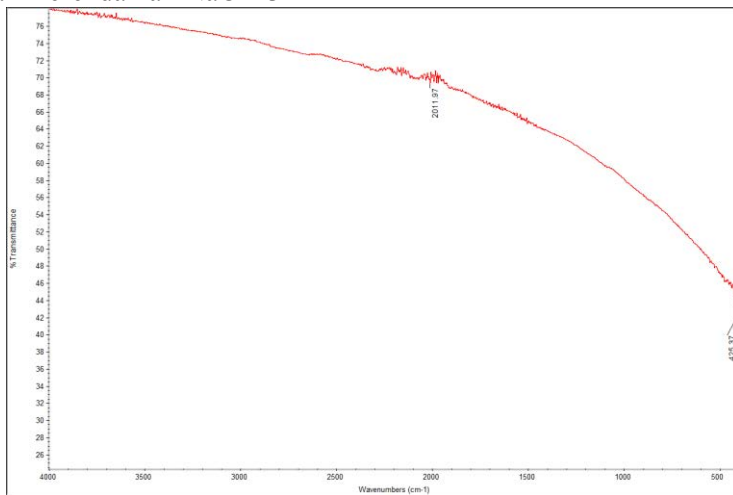
1. Tanpa Perlakuan



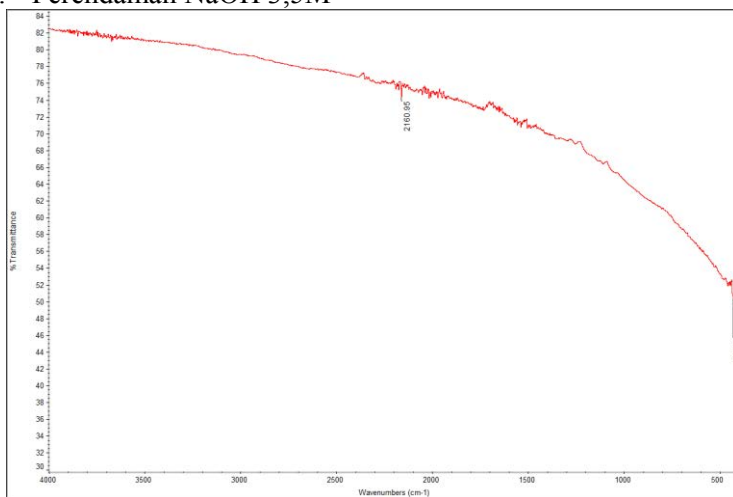
2. Perendaman NaOH 2,5M



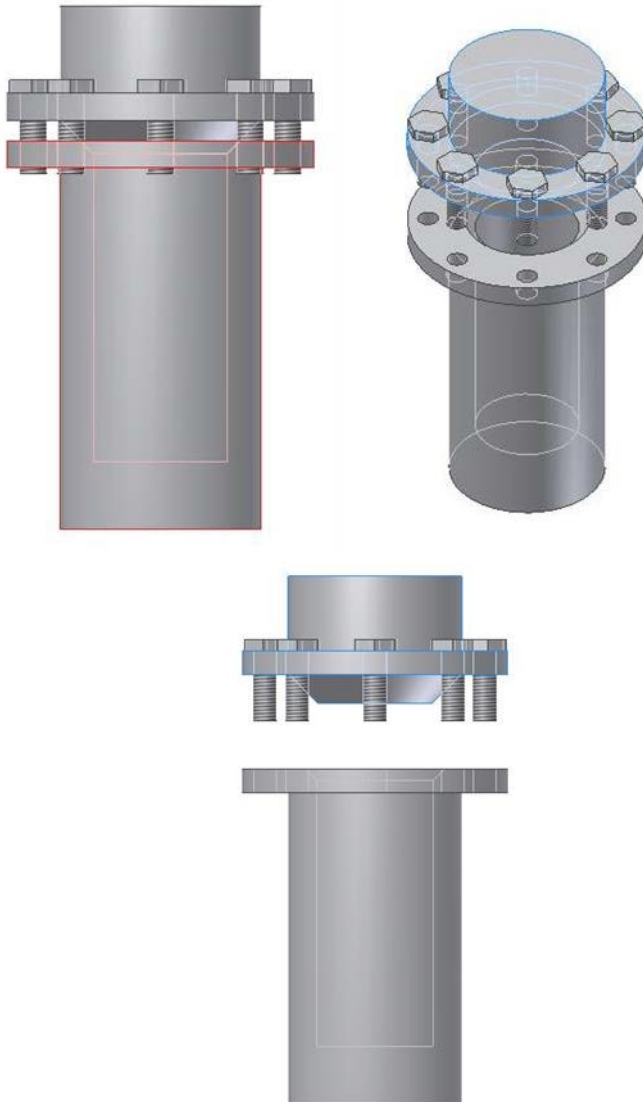
3. Perendaman NaOH 3M



4. Perendaman NaOH 3,5M



LAMPIRAN 3. Desain Reaktor



LAMPIRAN 4. Dokumentasi Kegiatan







BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari penelitian desulfurisasi *calcined petroleum coke* dan pengujian yang dilakukan ini ,dapat disimpulkan bahwa :

1. Semakin tinggi molaritas NaOH pada perendaman *calcined petroleum coke* pada proses desulfurisasi, kemampuan desulfurisasi pada *calcined petroleum coke* semakin meningkat. Berdasarkan penelitian, persentase sulfur dan derajat desulfurisasi tertinggi adalah perendaman NaOH 3.5M pada *calcined petroleum coke* dengan kadar sulfur 0.2134% dan presentase penurunan kadar sulfur sebesar 40.14 %.
2. Semakin tinggi molaritas NaOH pada perendaman *calcined petroleum coke* yang digunakan dalam proses desulfurisasi, kadar karbon pada *calcined petroleum coke* semakin besar. Kadar karbon paling besar terdapat pada *calcined petroleum coke* dengan perlakuan perendaman NaOH 3.5M pada *calcined petroleum coke* yaitu 98.225 % C
3. Molaritas NaOH 2.5M, 3M, dan 3.5M pada proses desulfurisasi ini sudah cukup untuk memutus ikatan kimia sulfur organik pada *calcined petroleum coke*.

5.2 Saran

Adapun saran yang dapat diberikan :

1. Dilakukan pengujian kualitatif dan kuantitatif untuk mengetahui kandungan konsentrasi sulfur yang terlarut pada air sisa pencucian *calcined petroleum coke*.
2. Dilakukan pencucian setelah proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* lebih dari 5 kali untuk mendapatkan hasil yang optimal.



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

3. Perlunya desain *rotary autoclave* yang lebih baik dikarenakan selama *running* dilakukan, terdapat beberapa kendala teknis pada motor.
4. Perlu adanya *post treatment* untuk meningkatkan % derajat desulfurisasi.

DAFTAR PUSTAKA

- A. Radenovic, M. Legin-Kolar, Strojarsvo. 2011. "STUDY ON PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF PETROLEUM COKES". **Rom. Journ. Phys.**, Vol. 56, Nos. 7–8, P. 976–982, Bucharest, 2011
- American Petroleum Institute: Washington. 2007. **Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterization**; American Petroleum Institute: Washington, D.C., USA.
- Andrews, Anthony ; Lattanzio, Richard K. 2013. Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues. **Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues** , 2-4.
- Anthony Andrews dan Richard K. Lattanzio. 2013. **Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues**. *Congressional Research Service*
- Anthony Pavone. 1992. "Converting Petroleum Coke to Electricity," **Proceedings from the 14th National Industrial Energy Technology Conference, Houston, TX**, April 22-23 1992, <http://repository.tamu.edu/bitstream/handle/1969.1/92212/ESL-IE-92-04-47.pdf>.
- Boere, R. T. 2001. **Chemistry 2810 Lecture Notes**. Dari: <http://classes.uleth.ca/200301/chem2810a/lecture21.pdf>. Akses: 6 Februari 2016.
- Edwards, Les Charles ; Neyrey, Keith J ; Lossius, Lorentz Petter. 2007. "A Review of Coke and Anode Desulfurization". **A Review of Coke and Anode Desulfurization**
- Edy Sanwani, Alwi Ibrahim, Arief Sudarsono, Djamhur Sule, Simi Handayani. 1995. **Pencucian Batubara**. Jurusan Teknik Pertambangan ITB, Bandung
- EIA, **Coal News and Markets**, http://www.eia.gov/coal/news_markets/.

- El-kaddah, N. and S. Y. Ezz. 1973. "Thermal desulphurization of ultra high sulphur petroleum coke", *Fuel*. 1973, vol. 52, pp. 128 – 129.
- F. K. Sabott; 1952. **A Study of Methods of Removing Sulfur from Petroleum Coke**. Quarterly of the Colorado school of mines, vol. 47, No. 3, July 1952, pp. 1 – 22.
- H.W. Nelson. 1970. Petroleum Coke Handling Problems
- Hume, Sheralyn M., Werner K. Fischer, Raymond C. Perruchoud. "Influence of Petroleum Coke Sulphur Content On The Sodium Sensitivity of Carbon Anodes". R&D Carbon Ltd;Swotzerland
- Hussein, M. K.; S. Z. El-tawil and M. A. Rabah; 1976. "*Desulphurization of high-sulfur Egyptian petroleum coke*", **J. Inst. Fuel**, Sept. 1976, pp. 139 – 143.
- Ibrahim, Hassan ; Monla, Mohammad. 2004. "The Effect Of Increased Residence Time On The Thermal Desulphurization Of Syrian Petroleum Coke".
- Ibrahim, Hassan Al-Haj. 2014. "*Characterisation and Thermal Treatment of Syirian petcoke Fines*". **CAIER** Vol. I, Issue 2, Sept 2014 pp 62-66
- Jones SS.. 1986. "Anode Carbon Usage In The Aluminum Industry", **ACS Symp** September. p. 234
- Joseph A. Caruso, Kezhong Zhang, Nicholas J. Schroeck, Benjamin McCoy, dan Shawn P. McElmurry. 2015. "Petroleum Coke in the Urban Environment: A Review of Potential Health Effects. *International*" **Journal of Environmental Research and Public Health**. Vol 12, p.6218-6231
- Khashayar Sharifi, Aliasghar Rohani, Rahmatollah Golpasha. 2014. "Production and Application of Calcined Coke In Rotary Kilns Calciners". **3rd International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences (ICEES'2014)**. Abu Dhabi (UAE)
- Kirby B.G, P. LaGreca, C. J. Van tyne, D. K. Matlock, and G. Krauss. 1992. "Effect of Sulfur on Microstructure and

- Properties of Medium-Carbon Microalloyed Bar Steels. SAE Technical Paper Series, SAE The Engineering Society for Advancing Mobility Land Sea Air and Space International”. **International Congress and Exposition. Detroit, Michigan.**
- Kumar, M ; Singh, A K ; Singh, T N. 1996. “Desulphurization Study of Assam Coking Coal by Sodium Hydroxide Leaching”. **Desulphurization Study of Assam Coking Coal by Sodium Hydroxide Leaching** , 171.
- Liu, Quanrun ; Haoquan Hu ; Shengwei Zhu ; Qiang Zhou ;Wenying Li; Xianyong Wei; dan Kechang Xie. 2005. “Desulfurization of Coal by Pyrolysis and Hydropyrolysis with Addition of KOH/NaOH”. America: **American Chemical Society**
- Meyers, R. A. 1977. **Coal desulphurization, Marcel Dekker.** New York, 1977.
- MIT, **The Future of Coal Appendices**, P5, [http://web.mit.edu/coal/The_Future_of_Coal_Appendices .pdf](http://web.mit.edu/coal/The_Future_of_Coal_Appendices.pdf),
- Nisha Cyril, Ali Fatemi, dan Bob Cryderman. 2008. “Effects of Sulfur Level and Anisotropy of Sulfide Inclusions on Tensile, Impact, and Fatigue Properties of SAE 4140 Steel”. **SAE International**
- Nisya Cyril dan Ali Fatemi. 2008. “Effect of Sulfur on the Durability of SAE4140 Steel Forgings”. **University of Toledo and MACSTEEL Co.**
- Nukman dan Suharjo Poertadji. 2006. “Pengurangan Kadar Abu dan Sulfur pada Batubara Sub Bituminus dengan Metode Aglomerasi Air-Minyak Sawit”. **Jurnal Sains Materi Indonesia**. Vol.7, No. 3, p. 31-36
- Oxbow, **Metallurgical Coke**, http://www.oxbow.com/Products_Industrial_Materials_Metallurgical_Coke.html. Also see Grande Cache Coal, Met Coke 101, <http://www.gccoal.com/about-us/met-coal-101.html>.

- Peter Fecko, Iva Pectova, Vladimir Cablik, Silvie Riedlova, Pavla Ovcari, Barbara Tora. 2006. "BACTERIAL DESULPHURIZATION OF COAL". **Teknik Pertambangan dan Kebumihan**. Tahun 30. Issue 3/1
- Reis, T. (1975). "To Coke, Desulfurize and Calcine Part 2: Coke quality and its control", **Hydrocarbon Processing**, June 1975, pp. 97–104.
- S. Birghila, I. Carazeanu Popovici, A. Dumitru. 2011. "Study On Physical-Chemical Properties of Petroleum Cokes". **Rome Journal Physics** Vol. 56, Nos. 7–8, P. 976–982, Bucharest
- T. Gladman, I. D. McIvor, dan F.B. Pickering. 1972. "Some Aspects of the Structure-Property Relationship in High Carbon Ferrite-Pearlite Steels", **Journal of the Iron and Steel Institute**, Vol. 210. Pp. 916-930
- Tim Hilbert. 2010. "Upgrading of Heavy Oils with FLEXICOKING™". **ExxonMobil Research & Engineering Company**
- U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxic. 2011. "Screening-Level Characterization Petroleum Coke Category"; **U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics**: Washington, D.C., USA.
- U.S. Environmental Protection Agency. 2011. "Screening-Level Hazard Characterization", **Petroleum Coke Category**, June 2011;
- Wang, Minghua; Amin Yang; Miao Wang; Xiaoyan Zhang' Yuchun Zhai; 2014. "Desulfurization of Petroleum Coke via Alkali Calcination". Switzerland: **Trans Tech Publications**

BIODATA PENULIS



Ruth Yuliana Palupi, perempuan kelahiran Surabaya, 10 Juli 1994. Anak kedua dari tiga bersaudara pasangan Supriyono, SE dan drh. Esther Prihatiningsih ini memiliki hobi mendengarkan musik, nonton film, bersepeda, dan membaca. Memulai pendidikan formal di TK Kristen Anugrah, SD Kristen Anugrah, SMP Negeri 8 Denpasar, SMA Negeri 3 Denpasar, dan melanjutkan kuliah di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS.

Penulis aktif dalam berbagai kegiatan organisasi kampus, sebagai staff Divisi Keinformasian periode 2013/2014 dan ditahun selanjutnya sebagai Bendahara Umum periode 2014/2015 organisasi yang sama yaitu BSO Material Techno Club HMMT FTI-ITS. Penulis juga terlibat pada organisasi fakultas, yaitu Pemandu FTI ITS tahun 2013 hingga 2015 dan FTI Techno Club 2013/2014. Pengalaman kerja praktek yang pernah dilakukan adalah di PT Dharma Precision Parts dengan judul laporan “ANALISIS *REPAIR* KOROSI DAN *PART* BERLEBIH PADA PRODUK PASCA *MACHINING* DI PT DHARMA PRECISION PARTS”. Adapun judul tugas akhir penulis yaitu “STUDI VARIASI MOLARITAS NaOH PADA PROSES DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG TERKALSINASI MENGGUNAKAN REAKTOR *ROTARY AUTOCLAVE*”.

E-mail : ruthann_palupi@yahoo.com